

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM DOHASÍNAJÍCÍHO PLAZMATU VE SMĚSÍCH N₂-H₂

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. PETRA ZEDNÍČKOVÁ

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM DOHASÍNAJÍCÍHO PLAZMATU VE SMĚSÍCH N₂-H₂

STUDY OF POST-DISCHARGE IN N₂-H₂ MIXTURES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PETRA ZEDNÍČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0435/2009	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Petra Zedníčková	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Studium dohasínajícího plazmatu ve směsích N₂-H₂

Zadání diplomové práce:

Optická emisní spektroskopie dohasínajícího plazmatu za různých podmínek výboje

Identifikace spekter

Stanovení vibračních rozdělání vybraných stavů v závislosti na podmínkách výboje a složení směsi

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Petra Zedníčková
Student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zaměřuje na optickou emisní spektroskopii dohasínajícího plazmatu vytvářeného ve směsích dusíku s vodíkem. Plazma bylo generováno v proudícím režimu v pyrexové trubici pomocí stejnosměrného proudu o velikosti 100 mA za tlaku 1 kPa. Optická spektra byla snímána v časech dohasínání do 50 ms ve směsích obsahujících 0 – 92 % vodíku. Objem plynné směsi, a tedy i rychlost proudění plynu trubicí, byly konstantní pro všechny směsi obou plynů. Experimenty byly realizovány za dvou teplot stěny výbojové trubice v okolí bodu snímání spekter – za laboratorní teploty a za teploty kapalného dusíku, v tomto případě byla teplota uvnitř plazmatu přibližně 150 K.

Byla identifikována spektra prvního a druhého pozitivního a prvního negativního systému dusíku stejně jako byly pozorovány spektrální čáry atomárního vodíku Balmerovy série. Záření molekulárního vodíku nebylo během dohasínání zjištěno. Mimo to byly ve spektrech nalezeny dva pásy (okolo vlnových délek 690 a 780 nm, které nebyly spolehlivě identifikovány, ale s největší pravděpodobností patří k Hermanovu infračervenému systému dusíku. Intenzity všech spektrálních pásů klesají exponenciálně, případně rychleji než exponenciálně, s časem v dohasínání. Experimentální data ukazují, že dochází k silné nezářivé deexcitaci všech dusíkových zářivých stavů již při přidání několika procent vodíku do reakční směsi. Průběh intenzit vybraných dusíkových pásů během dohasínání, i jejich závislost na koncentraci vodíku je zhruba stejná pro stavy $N_2(C)$ a $N_2^+(B)$, závislosti pro stav $N_2(B)$ se od nich odlišují. Záření atomárního vodíku je na koncentraci vodíku v podstatě nezávislé až do koncentrace vodíku okolo 50%, další nárůst koncentrace vodíku zapříčiňuje mírný nárůst intenzit vodíkových čar.

Výsledky získané za snížené teploty stěny výbojové trubice jsou obdobné, pouze intenzity všech dusíkových spekter vzrostly zhruba třikrát, v případě vibračních hladin obsazovaných převážně rekombinací atomů pak zhruba pětikrát. Intenzita čára atomárního vodíku H-alfa (656 nm) byla za snížené teploty nejcitlivější, její intenzita vzrostla na desetinásobek během celého dohasínání.

V blízké budoucnosti budou získaná experimentální data porovnána s výsledky kinetického modelu procesů probíhajících v dohasínajícím plazmatu. Následně bude možné navrhnout vhodné podmínky pro technologické využití dohasínajícího plazmatu ve směsích dusíku s vodíkem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Plazma, optická emisní spektroskopie, dohasínající dusíkové plazma, směs dusík-vodík.

ABSTRACT

The presented Thesis deals on the nitrogen-hydrogen DC post-discharge observations by optical emission spectroscopy. The plasma was generated in Pyrex tube in flowing regime at pressure of 1 kPa at discharge current of 100 mA. The optical emission spectra were recovered at discharge times up to 50 ms in nitrogen containing 0 – 92 % of hydrogen; the gas mixture volume, i.e. the gas speed in the system was conserved for all mixtures. The experiments were carried out at two reactor wall temperatures at the spectra collecting point – at ambient temperature and at the wall temperature of liquid nitrogen (temperature in plasma was about 150 K).

The nitrogen first and second positive and first negative spectral systems were identified in the spectra, the hydrogen atomic Balmer series lines were recorded, too. No molecular hydrogen emission was determined during the post-discharge. Some non-identified bands (but with high probability bands of nitrogen Herman infrared system) at 690 and 780 nm were detected, too, mainly at low temperature. The intensities of all determined radiating species decreased exponentially or more than exponentially with the decay time. The experimental data showed strong quenching of all nitrogen radiative states even at very a few percent hydrogen additions. The shape of the selected intensity dependencies on both hydrogen concentration, and the decay time are nearly the same for $N_2(C)$ and $N_2^+(B)$ states, dependencies for $N_2(B)$ levels differs of them. The hydrogen line emission was nearly independent on the hydrogen content in the gas mixture up to about 50%, at highest hydrogen concentrations it slightly increased.

The results obtained at the decreased wall temperature were very similar, only intensities of all nitrogen spectra increased by the factor about 3, the intensities of levels populated by the recombination of nitrogen atoms increased by factor about five. The atomic hydrogen alpha line (at 656 nm) was the most sensitive on temperature decrease; its intensity increased over one order in whole observed time interval.

The obtained results will be confronted with numeric model of kinetic processes in the near future. After that, the specific conditions applicable for the technological applications of nitrogen-hydrogen gas mixtures under post-discharge conditions will be proposed

KEYWORDS

Plasma, optical emission spectroscopy, nitrogen post-discharge, nitrogen-hydrogen mixture.

ZEDNÍČKOVÁ, P.. *Studium dohasínajícího plazmatu ve směsích N_2-H_2* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 51 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Petra Zedníčková

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala především panu doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D., vedoucímu diplomové práce, za cenné rady a všestrannou pomoc při psaní a realizaci diplomové práce. Dále bych chtěla moc poděkovat své rodině, především drahým rodičům za podporu po celou dobu studia.

1. ÚVOD	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1 PLAZMA	10
2.2 VLASTNOSTI A TYPY PLAZMATU	11
2.3 GENERACE PLAZMATU	12
2.4 DOUTNAVÝ VÝBOJ	13
2.5 KINETIKA DOHASÍNÁJÍCÍHO PLAZMATU	15
2.5.1 <i>Procesy v-v, v-t [3]</i>	16
2.5.2 <i>Pooling reakce</i>	17
2.5.3 <i>Step-vise ionizace</i>	17
2.5.4 <i>Disociace</i>	17
2.5.5 <i>Spontánní emise</i>	17
2.5.6 <i>Indukovaná emise</i>	18
2.5.7 <i>Rekombinace</i>	18
2.6 OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE	20
2.6.1 <i>Analýza plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie (OES)</i>	20
2.6.2 <i>Diagnostika plazmatu pomocí OES</i>	21
2.6.3 <i>Stanovení teploty neutrálního plynu</i>	21
2.6.4 <i>Stanovení elektronové teploty</i>	22
2.6.5 <i>Stanovení rotační teploty</i>	22
2.6.6 <i>Stanovení vibrační teploty</i>	23
2.6.7 <i>Stanovení vibrační populace</i>	24
2.6.8 <i>Intenzita spektrální čáry v molekulovém spektru</i>	24
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1 KINETIKA DOHASÍNÁJÍCÍHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU	25
3.2 SCHÉMA A POPIS EXPERIMENTÁLNÍHO ZAŘÍZENÍ	26
3.2.1 <i>Čištění pyrexové trubice</i>	28
3.2.2 <i>Příprava směsi plynů</i>	28
3.2.3 <i>Optický spektrometr</i>	29
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	31
4.1 DOHASÍNÁNÍ PŘI TEPLOTĚ STĚNY 300K	32
4.2 DOHASÍNÁNÍ PŘI TEPLOTĚ STĚNY 77 K	40
5. ZÁVĚR	48
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	49
7. SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	51

1. ÚVOD

Plazma, jako tzv. čtvrté skupenství hmoty, představuje plynné prostředí obsahující kromě neutrálních částic i ionty a volné elektrony s různou energií, které může dosahovat až desítek milionů K. Tyto unikátní vlastnosti pak iniciují celou škálu chemických procesů, včetně termojaderných přeměn, které nacházejí stále častější uplatnění v nejrůznějších technologických aplikacích a v posledních letech i v běžném každodenním životě.

Plazma zaujímá přibližně 99% viditelné hmoty ve vesmíru. Na Zemi není tento stav běžný. K vytvoření a udržení plazmatu, v němž jsou atomy látek rozděleny na elektricky nabitě složky, tedy elektrony a ionty, je v podmínkách na povrchu Země nutné zahřát látku na vysokou teplotu nebo v ní vytvořit elektrický výboj [1]. Přirozený výskyt plazmatu při vysokých teplotách je důvodem označení „čtvrté skupenství hmoty“ [2].

Plazma se svými vlastnostmi odlišuje od běžně známých tří skupenství – pevného, kapalného a plynného. Po dodání dostatečné energie, roste počet srážek v plynu a dochází k pronikavé změně vlastností. Atomy se ionizují, respektive se rozdělí na volné záporné elektrony a převážně kladné ionty. Volně se pohybující elektrony a ionty mohou vést elektrický proud. Látka přitom přechází z plynného do plazmatického skupenství. Přechod od plynu k plazmatu je pozvolný. Teprve při teplotě asi 105 K jsou srážky mezi částicemi tak prudké, že se neutrální atomy v plazmatu neudrží vůbec a plazma se stává plně ionizovaným. Plazma je tedy tvořeno směsí elektricky nabitých a neutrálních částic, které na sebe navzájem působí [1].

Nejstarším plazmochemickým procesem využívaným v průmyslu je generace ozonu, která se datuje již do roku 1857. Další aplikace pak souvisí s osvětlovací technikou, která začala využívat obloukového a později i doutnavého výboje již před více než sto lety. K modernějším aplikacím patří elektrické odlučovače prachu, sváření a řezání elektrickým obloukem, elektrojiskrové obrábění. V posledních desetiletích roste používání plazmochemických procesů v rozličných výrobních procesech. Například při výrobě acetylenu ze zemního plynu, při výrobě karbidu vápnicku z oxidu vápenatého a uhlíku a samozřejmě při výrobě ozonu z kyslíku v ozonizátorech.

V naprosté většině těchto aplikací se využívá aktivního výboje, tedy plazmatu, do něž je průběžně dodávána elektrická energie z vnějšího zdroje. To vede k vysoké míře excitace a disociace, ale současně v aplikacích zaměřených na vytváření tenkých vrstev dochází k nezanedbatelnému bombardování povrchu těžkými ionty, které vytvářenou vrstvu narušují. Proto se v posledních letech stále více začíná uplatňovat aplikace plazmatu provozovaného v pulzním režimu, kdy je do systému energie dodávána jen během krátkých pulzů o trvání řádově ms a mezi pulzy je systém ponechán samovolné relaxaci – dohasínání plazmatu. Druhým směrem, který je však z energetického hlediska méně efektivní, je aplikace dohasínajícího plazmatu v tzv. proudícím režimu. V tomto případě prochází tok plynu oblastí aktivního výboje, kde je ionizována disociována, a dále samovolně relaxuje. V dohasínající fázi je díky rychle elektron-iontové rekombinaci jen malá hustota iontů, ale excitační energie jsou plně dostačující pro nejrůznější chemické reakce, ať již v objemu nebo na povrchu pevných, případně i kapalných, látek.

Existuje celá řada studií zaměřených na teoretický popis základních procesů probíhajících během dohasínání plazmatu [3], diagnostiku vlastního dohasínání [4] i praktické aplikace dohasínajícího plazmatu [5]. V současné době je výzkum soustředěn v několika laboratořích,

kromě ČR zejména ve Francii, Německu a Itálii. Kinetickými modely plazmatu se zabývají hlavně pracoviště v Portugalsku a v Praze. V mnoha ostatních výzkumných laboratořích, i v oblasti technologického výzkumu ve firmách, je dusíkové plazma využíváno pro různé současné i budoucí technologické aplikace.

Studium dohasínajícího plazmatu je do značné míry zaměřeno na dusík, kyslík a vodík a jejich směsi, zejména s argonem, neboť tyto plyny jsou nejčastěji používány v technologických aplikacích jako tzv. nosné plyny. Z hlediska probídanosti jednoznačně převažuje dusík, neboť jeho energetické spektrum je nejbohatší s celou řadou metastabilních stavů, které uchovávají energii po velmi dlouhou dobu dosahující v extrémních případech za nízkých tlaků i hodin.

Neutrální dusík tvoří převážně dvouatomové molekuly N_2 , které se mohou vyskytovat až ve 102 různých elektronových stavech, přičemž každý z nich obsahuje řadu stavů vibračních a k nim příslušejících stavů rotačních. Díky tomu patří molekulová spektra dusíku mezi nejkomplikovanější. Specifikem molekuly dusíku je velký počet metastabilních stavů. Kromě téměř všech vibračních hladin základního stavu patří mezi metastability i elektronově excitované stavy s velmi vysokou energií ($N_2(A^3\Sigma_u^+) - 49\,754,8\text{ cm}^{-1}$, $N_2(a^1\Pi_g) - 68\,951,2\text{ cm}^{-1}$, $N_2(a'^1\Sigma_u) - 67\,739,3\text{ cm}^{-1}$ [6], které umožňují uchování excitační energie po velmi dlouhou dobu.

Po vypnutí aktivního výboje začne plazma přecházet do stavu termodynamické rovnováhy s okolím (300 K). Procesy charakterizující tento přechod nazýváme dohasínající výboj. Během prvních pár mikrosekund dochází v dohasínajícím výboji k rychlé elektron-iontové rekombinaci. Plazma tak přechází do elektricky neutrálního stavu a veškerá energie získaná během aktivního výboje je uložena v disociovaných molekulách a metastabilních molekulárních stavech. V dalším úseku trvajícím řádově milisekundy až sekundy, probíhají srážky atomů s molekulami, atomární rekombinace a přenos energie mezi částicemi, přičemž plné ustavení rovnováhy trvá řádově minuty až desítky minut v závislosti na tlaku. Molekula N_2 je homonukleární a proto téměř nedochází k přechodům mezi vibračními a rotačními hladinami v rámci jednotlivých elektronových stavů [6].

V případě vodíku je situace poněkud odlišná. Sice se také jedná o homonukleární molekulu, ale díky celkovému malému počtu elektronů je počet elektronových stavů silně omezený, a vodík tedy představuje z kinetického hlediska poněkud jednodušší systém. Toto ovšem přestává platit v případě směsi s dusíkem. Zde je situace naopak velmi komplikovaná, protože dochází i k syntéze molekul NH , NH_2 a NH_3 , které dále vstupují do všech reakcí přenosu energie.

S ohledem na výše uvedené skutečnosti představuje dohasínající dusíkové plazma velmi zajímavý objekt pro základní výzkum a studium mechanismů kinetických reakcí. Tyto znalosti jsou ale velmi důležité i pro využití plazmatu v průmyslových aplikacích.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma

Plazma je běžné označováno jako čtvrté skupenství hmoty. Přesnější definice říká, že se jedná o silně ionizovaný plyn vykazující kolektivní chování a kvazineutralitu. Kvazineutralita znamená, že hustota kladných nábojů N^+ a záporných N^- nábojů je přibližně stejná a zároveň se rovná počtu párů částic:

$$N^+ = N^- = N \quad (2.1.1)$$

Tímto je zajištěna nábojová neutralita celého systému.

Kolektivním chováním je míněna schopnost plazmatu vytvářet v určitých místech oblasti kladného či záporného náboje. Náboje v těchto oblastech dávají popud ke vzniku elektrických polí, která mohou ovlivňovat pohyb jiných nabitých částic na vzdáleném místě v plazmatu. K dosažení kolektivního chování je nutné, aby plazma obsahovalo dostatek částic. Pro dosažení tohoto požadavku je určen přiměřeně vysoký počet částic N_D , který je obsažen v kouli o poloměru rovném Debyeově délce λ_D

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 N \gg 1. \quad (2.1.2)$$

Kolektivním chováním tedy míníme pohyby, které nejsou závislé pouze na lokálních podmínkách, ale rovněž na stavu plazmatu ve vzdálených oblastech. Kromě kolektivního chování a kvazineutrality musí plyn splňovat další podmínky, abychom jej mohli považovat za plazma.

Jednou z podmínek je, že lineární rozměr plazmatu L musí být větší než Debyeova délka λ_D . Debyeova délka je vzdáleností od bodového zdroje, kde elektrostatický potenciál v plazmatu poklesne na hodnotu e^{-1} -krát menší, než by poklesl potenciál stejného bodového náboje ve vakuu

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{N e^2}} \ll L, \quad (2.1.3)$$

kde ε_0 je permitivita vakua, kde k je Boltzmannova konstanta, T_e je elektronová teplota, N je hustota částic a e je elementární náboj.

Poslední podmínka pro odlišení plynu od plazmatu souvisí s počtem srážek nabitých částic a neutrálních atomů. Je-li τ střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy a ω frekvence typických oscilací plazmatu, musí plazma splňovat [2]:

$$\omega \tau \gg 1 \quad (2.1.4)$$

Rovnice (2.1.1) – (2.1.4) lze chápat jako základní podmínky, které musí plazma splňovat. Detailní teoretické rozborů a modelů hovoří i o řadě dalších podmínek, ty už jsou ale specifické pro různé druhy plazmatu.

2.2 Vlastnosti a typy plazmatu

Vlastnosti plazmatu jsou určeny vlastnostmi jeho složek (složkami plazmatu rozumíme jednotlivé druhy částic, tedy molekuly, atomy, radikály, ionty a samozřejmě elektrony), teplotou závislou na druhu částic, hustotou nebo stupněm ionizace. Přes širokou rozmanitost podmínek, za kterých se plazma vyskytuje, je počet parametrů, které lze celkem jednoduše popsat, poměrně malý [7]. Plazma obsahuje elektrony, atomární i molekulové ionty, neutrální částice, přičemž všechny jsou zpravidla v různých excitovaných stavech. Vzhledem k různým hmotnostem částic odpovídají jejich pohybu často rozdílné teploty. Elektrony jsou zpravidla rychlejší (teplejší) než ostatní částice.

Tomuto systému říkáme neizotermické plazma. V případě, že teploty všech částic jsou zhruba stejné, hovoříme o izotermickém plazmatu. Z toho plyne, na rozdíl od plynu, že plazma obsahuje volné elektrické náboje, a proto je elektricky vodivé. Charakter elektrické vodivosti závisí na tom, jak je plazma ionizované, zda slabě nebo silně. V prvním případě roste elektrická vodivost s koncentrací nabitých částic a klesá s rostoucí teplotou elektronů. Hovoříme-li o silně ionizovaném plazmatu elektrická vodivost nezávisí na koncentraci nabitých částic, ale narůstá s teplotou elektronů s $\exp^{3/2}$, proto plazma při vysokých teplotách může být vodivější než kovové vodiče [8].

Za vysokoteplotní plazma je považováno silně ionizované plazma ve smyslu Sahovy rovnice, která udává poměr hustot ionizovaných a neutrálních atomů plynů při teplotě [8]:

$$\frac{n_i}{n_n} = 2,4 \cdot 10^{21} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} \exp\left(-\frac{U_i}{k_B \cdot T}\right), \quad (2.2.1)$$

kde n_i je koncentrace ionizovaných atomů, n_n je neutrální atom, T je teplota, U_i je ionizační energie plynu a k_B je Boltzmannova konstanta.

Výše uvedená rovnice platí pro plyn v termodynamické rovnováze, která je splněna alespoň v jistém okolí daného bodu (tzv. lokální termodynamická rovnováha). K ionizaci dochází srážkami neutrálních částic s jinými částicemi, v drtivé většině s elektrony. Pokud budeme zvyšovat teplotu neutrálního plynu, stupeň ionizace bude nízký, dokud se ionizační energie nestane jen velkým násobkem Boltzmannovy konstanty. Potom poměr ionizovaných a neutrálních atomů prudce vzroste, to je dáno tím, že atomy mají dostatečně velkou tepelnou energii k odtržení elektronu při srážkách. Dalším zvyšováním teploty se dá dosáhnout až plné ionizace.

Zásluhou elektrické vodivosti působí na plazma i silné magnetické pole, které zmenšuje difúzi nabitých částic pohybujících se kolmo na magnetické siločáry. Tím zabraňuje úniku nabitých částic z plazmatu, což se dá využít na izolaci vysokoteplotního plazmatu, a to při teplotách, kterým není schopen odolávat žádný materiál.

U nízkoteplotního plazmatu může být přenos tepla realizován vedením a prouděním i způsobem spočívajícím v přenosu energie pomocí disociace, excitace a ionizace. V místech s vysokou energií nastane disociace, excitace nebo ionizace částic, ty pak difúzí proniknou do míst o nižší energii a zde proběhne opačný proces (deexcitace, rekombinace), přičemž se uvolněná energie přemění na teplo [9]. S nízkoteplotním plazmatem se setkáme například v pozitivním sloupci doutnavého výboje.

2.3 Generace plazmatu

V zásadě existují dva způsoby generace plazmatu. První spočívá v ohřívání plynu na vysokou teplotu, až nastane termická ionizace. Tento princip je využíván v technologických aplikacích jen výjimečně, neboť k ionizaci je nutné dosáhnout energie minimálně jednotek elektronvoltů, čemuž odpovídají teploty v úrovni desítek tisíc K. Druhý způsob je založený na využití elektrických výbojů. Zde se vytváří elektrické pole mezi elektrodami, ve kterém elektrony získávají kinetickou energii, díky níž jsou schopny ionizovat molekuly plynu a tak kompenzovat úbytek nabitých částic v plazmatu.

Zdroje plazmatu se navzájem velmi liší. Některé pracují při velmi nízkém tlaku plynu, jiné při atmosférickém nebo i vyšším tlaku. Vznik plazmatu lze iniciovat stejnosměrným nebo střídavým napětím, případně vysokofrekvenčním a mikrovlnným elektrickým nebo magnetickým polem. V podstatě všechny plazmové zdroje mohou pracovat v kontinuálním nebo pulzním režimu [10].

Významné parametry určující vlastnosti elektrických výbojů jsou:

- druh elektrického napětí,
- velikost napětí,
- proud tekoucí plazmatem,
- elementární procesy probíhající ve výbojové dráze,
- druh plynu a chemické složení plazmatu,
- konfigurace a materiál elektrod.

Tyto parametry jsou samozřejmě vzájemně závislé. Změna jednoho parametru může mít za následek změnu jiného. Elektrický výboj může vzniknout a udržet se i v případech, kdy nepůsobí ionizační činidlo. Takový výboj pak nazýváme samostatný. Opakem samostatného výboje je výboj nesamostatný, který přestane v okamžiku, kdy přerušíme působení ionizačního činidla.

Samostatné výboje dělíme na:

- temný výboj,
- koronový výboj,
- doutnavý výboj,
- obloukový výboj,
- jiskrový výboj.

Jak určitý druh výboje přechází v jiný, záleží na změnách parametrů výboje [1].

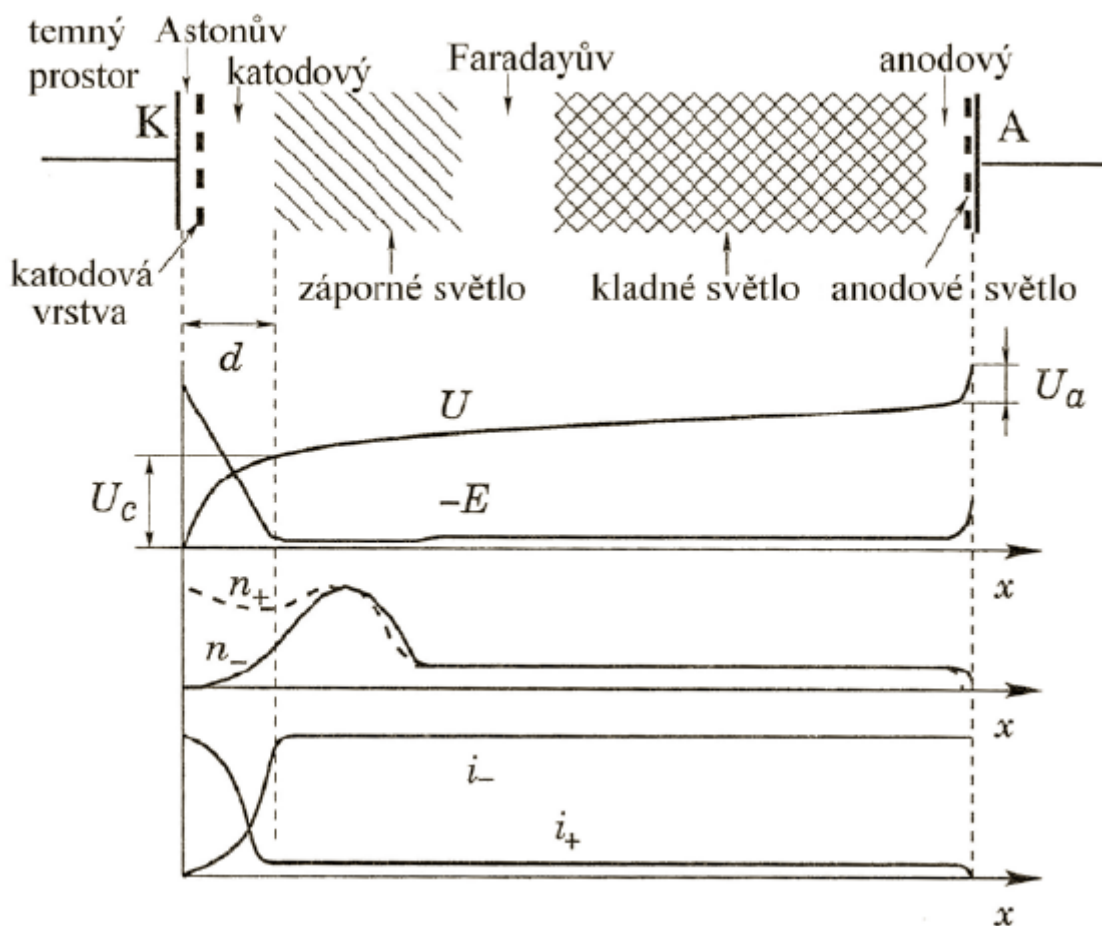
V diplomové práci je využíván doutnavý elektrický výboj za sníženého tlaku, proto se podrobněji seznámíme s jeho vlastnostmi.

2.4 Doutnavý výboj

Pokud přiložíme elektrické napětí na dvě elektrody ve vyčerpané skleněné trubici, dojde za vhodných podmínek ke vzniku plazmatu – doutnavému výboji. K zapálení výboje dochází díky malému počtu nabitých částic, které jsou vždy přítomné. Po jejich urychlení napětím na elektrodách a následných srážkách s ostatními částicemi plynu dojde k lavinovitému zvyšování počtu nabitých částic ve výbojové trubici [10].

Doutnavý výboj hoří při tlacích 1 až 10 000 Pa a při proudech 0,1 až 300 mA. Lze jej udržet i při atmosférickém tlaku, ale jen při velmi malých proudech, aby nepřešel do obloukového výboje, kde by potenciálovou emisi elektronů z katody nahradila termoemise nebo autoemise.

Nejčastěji se doutnavý výboj realizuje ve skleněných trubicích. Mezi elektrodami se objevují jasně svítící a méně vyzařující části. Jednotlivé části doutnavého výboje jsou zobrazeny na obr. 2.4.1.



Obr. 2.4.1: Struktura doutnavého výboje a průběhy podélného elektrického pole E , potenciálu U , koncentrace nabitých částic n^+ a n^- a hustoty proudů kladných iontů a elektronů i^+ a i^- [8]

Oblasti kladného světla a částečně i záporného světla mají stejné koncentrace elektronů a kladných iontů – je zde splněna podmínka kvazineutality, proto kladné světlo můžeme považovat za plazma. Sloupec kladného světla nemusí být považován za homogenní plazma, ale může vytvářet vrstevnatou strukturu, což je znázorněno na obr. 2.4.2.

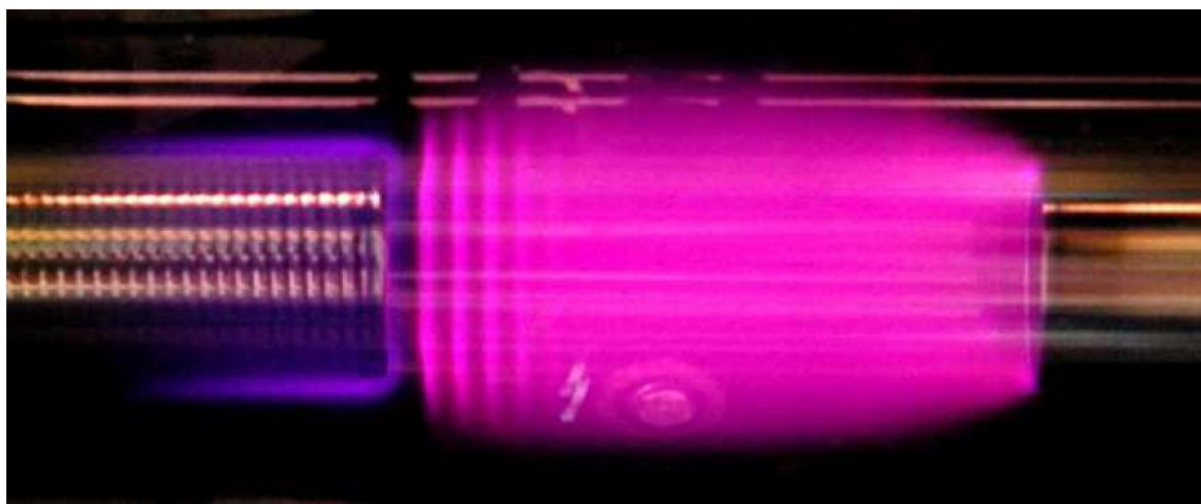
Ve Faradayově temném prostoru je také koncentrace kladných a záporných částic prakticky stejná, ale u elektronů převládá ještě usměrněný pohyb od silného elektrického pole v katodovém temném prostoru, proto Faradayův temný prostor nepovažujeme za plazma.

Délky všech částí jsou dané typem plynu, tlakem plynu, a nemění se při změně vzdálenosti elektrod (pokud vzdálenost elektrod není velmi malá), kromě kladného sloupce, jehož délku lze téměř libovolně měnit. Při zmenšování vzdálenosti elektrod na velmi nízké hodnoty nejprve zaniká kladné světlo, pak při dalším zkracování výboje se začínají zmenšovat i ostatní části výboje, které se předtím v oblasti vysokých vzdáleností neměnily. Při změnách vzdáleností od vyšších hodnot k hloubce katodového spádu d se napětí stále zmenšuje a při vzdálenosti elektrod rovnající se d je napětí rovno katodovému spádu napětí U_c . Pokud se vzdálenost elektrod dále ještě zmenšuje (pod hodnotu d), tak napětí mezi elektrodami začne narůstat. To je způsobeno tím, že dochází k likvidaci katodového tmavého prostoru, který je nezbytný pro existenci doutnavého výboje. V něm totiž dochází k lavinové ionizaci, při srážce elektronu s částicí plynu, a tím ke tvorbě nabitých částic. Bez něj nedochází ke tvorbě sekundárních elektronů a tím výboj zhasne [8].

Za specifických podmínek lze dosáhnout toho, že kladné světlo nemusí být homogenním plazmatem, ale může mít vrstevnatou strukturu, což znamená, že se skládá ze světlých a tmavých vrstev. Pak lze pozorovat stojící nebo [8] pohyblivé vrstvy (viz obr. 2.4.2).

Průběh velikosti intenzity elektrického pole E má nejstrmější spád v oblasti katody, kde lineárně klesá až po hranici záporného světla, v dalších oblastech je elektrické pole zhruba konstantní, až těsně před anodou se elektrické pole opět zesiluje. Mezi katodou a záporným světlem je oblast „katodového spádu potenciálu“ U_c , zde potenciál nejstrměji roste, pak téměř v celém zbývajícím objemu plazmatu pozvolna roste, až v blízkosti anody se nachází „anodový spád potenciálu“ U_a , zde opět začíná potenciál prudce růst.

Vzdálenost d se nazývá hloubka katodového spádu. V oblastech katodového a anodového spádu dochází k interakci plazmatu s povrchem elektrod a v těchto místech se nachází nadbytek kladného náboje (u katody) nebo záporného náboje (u anody), čímž dochází k porušení kvazineutality. Hodnoty napětí v oblasti hloubky katodového spádu d jsou závislé na druhu plynu, materiálu a nabývají hodnot 80 až 400 V, přičemž celkové napětí na výboji dosahuje několik stovek voltů [8].



Obr. 2.4.2: Fotografie vrstevnaté struktury kladného světla (fotografie pořízená v laboratoři Plazmochemie na FCH VUT v Brně)

2.5 Kinetika dohasínajícího plazmatu

Po vypnutí aktivního výboje nebo v případě proudícího systému po té, co plazma opustí mezelektrodový prostor, začne plazma přecházet do stavu termodynamické rovnováhy s okolím, zpravidla při teplotě 300 K. Plazma v průběhu tohoto přechodu nazýváme dohasínající plazma. Během prvních pár mikrosekund (při tlaku v řádu kPa) se plazma stává elektricky neutrální, ale stále obsahuje velmi vysoké koncentrace excitovaných molekul, radikálů a atomů plynu.

V dalším, již déle trvajícím úseku (milisekundy až sekundy), probíhají vzájemné srážky mezi těžkými částicemi a k ustavení plné termodynamické rovnováhy dochází řádově během minut až desítek minut v závislosti na tlaku. Procesy, v nichž částice figurují, můžeme rozdělit do pěti základních skupin:

- srážky elektronů s těžkými částicemi,
- srážky mezi těžkými částicemi navzájem,
- srážky těžkých částic se stěnami reaktoru,
- vyzařování,
- difúze.

Srážky elektronů s těžkými částicemi a vyzařování jsou dominantními procesy v aktivním výboji za nízkého tlaku. Srážky mezi těžkými částicemi a srážky se stěnami reaktoru jsou významné hlavně v dohasínání plazmatu. Proces difúze, zvláště za nízkého tlaku, hraje významnou roli jak v aktivním výboji, tak i v dohasínání. Prostřednictvím těchto srážek dochází k různým typům reakcí. V dohasínající plazmatu se jedná zejména o rekombinace, v-t procesy, v-v procesy, pooling reakce, step-vise ionizace, disociace, indukovaná emise. Všechny tyto procesy jsou ovlivňovány jak koncentrací jednotlivých částic a úrovní jejich excitace v aktivním výboji, tak i teplotou stěny reaktoru.

Tab. 2.5.1: Příklady reakcí [21]

Reakce	Název procesu
$e^- + AB^* \rightarrow AB + h\nu + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin}$	elastické srážky
$e^- + A \rightarrow A^-$	záchyt elektronů
$e^- + A^+ \rightarrow A$	rekombinace
$e^- + AB^+ \rightarrow A + B$	disociativní rekombinace

Interakce těžkých částic lze rozdělit do dvou základních skupin. Srážky mezi těžkými částicemi navzájem a srážky těžkých částic se stěnami. Tyto interakce vedou k nejrozumnějším chemickým a fyzikálním reakcím, jejichž konečným důsledkem je ustavení termodynamické rovnováhy s okolím [21].

Tab. 2.5.2: Chemické procesy v plazmatu (při srážkách těžkých částic)[21]

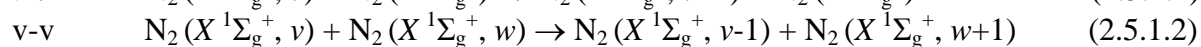
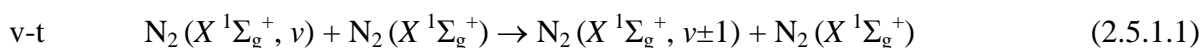
Reakce	Název procesu
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje
$A_m + B \rightarrow A + B^+ + e^-$	Penningova ionizace
$A_m + A_m \rightarrow A + A^+ + e^-$	párové srážky
$A^* + A \rightarrow A_2^+ + B$	Hornbeck-Molnárova ionizace
$A^* + B \rightarrow AB$	rekombinace atomů
$A^+ + BC \rightarrow AC^+ + B$	reakce iontů s molekulami
$A + BC \rightarrow AC^+ + B$	chemická reakce
$R + BC \rightarrow RC + B$	chemická reakce s plazmovým radikálem
$A + BC \rightarrow AC + B$	chemická reakce s excitovanými atomy nebo molekulami

Jak již bylo uvedeno, molekula dusíku vytváří celou řadu elektronových stavů, které dále obsahují mnoho vibračních hladin, z nichž každá ještě disponuje škálou hladin rotační energie. Díky tomu, jsou při srážkách dusíkových molekul možné nejrůznější procesy. Symboly, vyskytující se v dalším textu, jsou zřejmější ze zjednodušeného energiového schématu na obr. 2.5.7.1.

Příklady procesů probíhající v dohasínajícím dusíkovém plazmatu při srážkách těžkých částic jsou následující:

2.5.1 Procesy v-v, v-t [3]

Název v-v znamená vibračně-vibrační, v-t vibračně-translační přenos energie mezi hladinami v základním stavu dusíku. Obecně lze zapsat tyto procesy pomocí následujících reakcí [3]:



pro $v \leq w$.

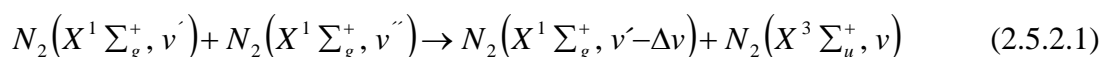
Při v-t procesech dochází při srážkách dvou těžkých částic ke zvýšení součtu jejich kinetické energie na úkor vibrační energie částic. Jedná se zpravidla o změnu o jednu vibrační hladinu (tzv. jednokvantovou změnu) [11]. Pravděpodobnost přechodu o více hladin (tzv. multikvantová změna) je při jedné srážce zanedbatelná, protože pravděpodobnost v-t přenosu energie je nepřímo úměrná velikosti kvanta vibrační energie přeměněné v translační energii. Význam multikvantové změny se projevuje až při vyšších teplotách plazmatu (řádově 5000 K), které v podmínkách dohasínajícího plazmatu nedosahujeme.

K přenosu energie při v-v procesech dochází opět při srážkách těžkých částic. Na rozdíl od v-t procesů, ale dochází k přenosu vibrační energie z jedné částice na druhou [3]. Zpravidla z méně excitované částice se přenesou energie na částici o vyšší excitační energii. Tento proces pak vede k postupnému obsazování vysoce excitovaných vibračních hladin – v-v up-pumping. V dohasínajícím výboji na rozdíl od aktivního výboje jsou díky tomuto mechanismu velmi významně populovány vysoce excitované vibrační hladiny, což je předpokladem pro poolig procesy. Podobně jako u v-t procesů je pravděpodobnost přechodu o jednu vibrační hladinu vyšší než pravděpodobnost přechodu o více hladin [11].

Za nízkých a středních srážkových rychlostí je pravděpodobnost přenosu energie pomocí v-v procesů větší než pravděpodobnost přenosu energie pomocí v-t procesů.

2.5.2 Pooling reakce

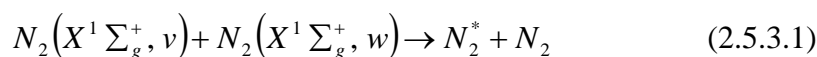
Pooling reakce jsou podobné v-v procesům, ale místo vibrační energie dochází ke srážkám dvou elektronově excitovaných částic, přičemž excitační energie přechází z jedné molekuly na druhou. Pooling reakce jsou v dohasínajícím plazmatu dusíku významné při obsazování metastabilních stavů $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(a'^1\Sigma_u^+)$, $N_2(a^1\Pi_g)$, $N_2(w^1\Delta_g)$ a zářivých stavů $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(C'^3\Pi_u)$. Dochází i k excitaci zářivého kvintetového stavu $N_2(C''^5\Pi_u)$.



2.5.3 Step-vise ionizace

Step-vise ionizace je proces, při kterém dochází k ionizaci částice během několika po sobě jdoucích reakcí [12]. Proces startují zejména v-v procesy. Následují procesy, kdy dochází ke srážkově indukovanému přenosu energie mezi vysoce excitovanými (elektronově i vibračně) metastabilními molekulami. Tato energii je dostatečná pro ionizaci molekul. N_2^* je elektronově excitovaná metastabilní molekula zejména ve stavech $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(a^1\Pi_g)$ a $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$.

Tyto procesy vedou k sekundární ionizaci během dohasínání.



2.5.4 Disociace

Disociace je proces, při němž dochází k rozkladu elektronově excitovaných molekul dusíku. Běžným případem disociace v plazmatu je disociace díky srážkám elektronů s molekulami v aktivním výboji. Jak již bylo uvedeno, elektrony během dohasínání mají jen velmi malou energii, a proto tento typ disociace nemusíme uvažovat. Za podmínek dohasínání dochází k disociaci dvěma způsoby. Jednak k disociaci při srážkách těžkých částic a k disociativní rekombinaci.

2.5.5 Spontánní emise

Spontánní emise je proces, při kterém částice (molekula nebo atom) v excitovaném stavu samovolně emituje kvantum elektromagnetického záření [13]



a přechází do stavu s nižší energií.

2.5.6 Indukovaná emise

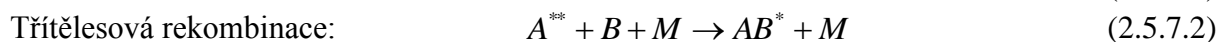
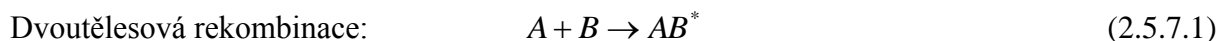
Indukovaná emise je proces, při kterém dochází pomocí fotonu nebo srážkou další částice k přechodu elektronu z excitovaného stavu do stavu základního za současného vyzáření fotonu [14].

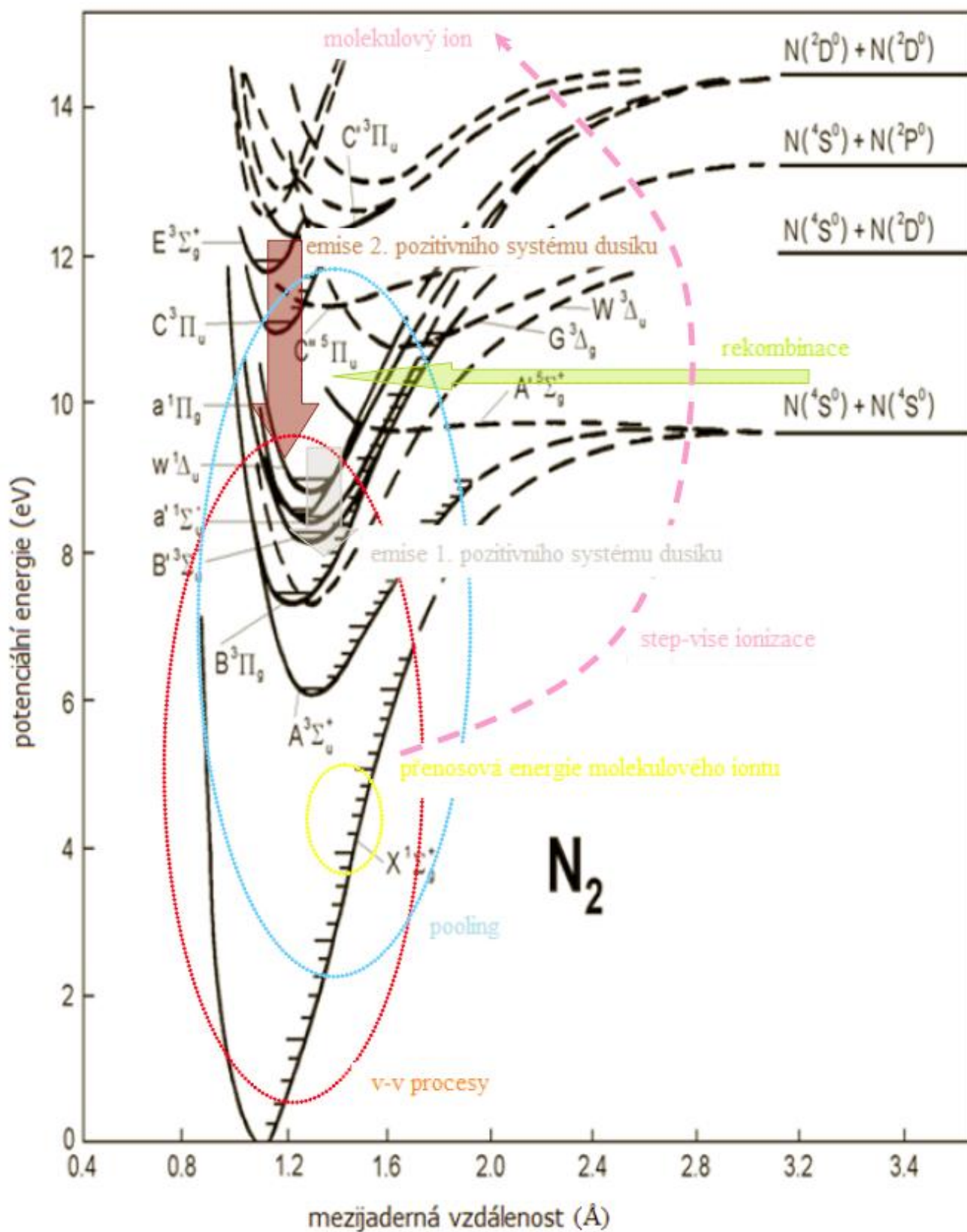
Jedna částice se nachází v excitovaném stavu, v tomto stavu setrvává jen krátkou dobu a přejde do stavu základního za současného vyzáření fotonu.



2.5.7 Rekombinace

Rekombinace je proces, při kterém se zpravidla částice spolu spojují. Existuje několik typů rekombinačních procesů. Při rekombinaci elektronu s iontem vzniká atom nebo neutrální molekula, zpravidla v excitovaném stavu (iontová rekombinace) nebo může dojít po rekombinaci s elektronem k disociaci molekuly (disociativní rekombinace). Rovněž dochází k rekombinačním procesům mezi neutrálními částicemi (atomy a radikály). K tomuto procesu může docházet buď na stěně výbojové trubice nebo v objemu, zpravidla pak za účasti třetí částice.





Obr. 2.5.7.1: Zjednodušené energetické schéma molekuly dusíku s vyznačenými vybranými procesy mezi těžkými částicemi [19]

2.6 Optická emisní spektroskopie

Spektroskopie se zabývá studiem interakce látek se zářením. Ze změřených vlnových délek emitovaného (nebo absorbovaného) záření dává spektroskopie informace o energetických hladinách studovaných látek. Výhodou spektroskopie je, že při analýze zpravidla nedochází ke zničení vzorku a zároveň pro měření stačí malé množství vzorku [15]. Toto je celkem známá skutečnost z analytické chemie. V případě využití optické emisní spektroskopie jako nástroje k diagnostice plazmatu však musíme zmínit řadu odlišností a specifik.

Optická emisní spektroskopie je základní metodou diagnostiky plazmatu. Její předností je značná univerzálnost pro nejrůznější typy plazmatu, zvláště důležitý je fakt, že optická emisní spektroskopie nijak neovlivňuje vlastní plazma. Spektroskopicky lze určit jednak částečné složení plazmatu, navíc lze získat i informace o jeho teplotě a rozdělení energií.

Ze spekter atomárních čar lze získat informaci o elektronové teplotě plazmatu, tedy o střední kinetické energii elektronů. Z profilu jednotlivých spektrálních čar je možné stanovit teplotu neutrálního plynu (plazmatu) i koncentrace elektronů, k tomu je ale nezbytné využít spektrometr s vysokým rozlišením, typicky lepším než 0,01 nm.

Molekulární spektroskopie plazmatu se omezuje zpravidla jen na problém dvouatomových molekul, protože víceatomové molekuly, ačkoli jsou v plazmatu přítomny, zpravidla záření neemitují, navíc jsou jejich spektra velmi komplexní. Stanovení složení plazmatu z molekulárních spekter je poměrně náročné, neboť jednotlivé molekulární pásy se rozkládají v širokém intervalu vlnových délek a navíc se molekulární pásy překrývají jak vzájemně tak i s atomovými spektry. Pro studium složení plazmatu by tedy bylo vhodné použít dalších analytických metod. Molekulární spektroskopie dvouatomových molekul je převážně využívána pro stanovení teplot a rozdělení energie plazmatu [16].

2.6.1 Analýza plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie (OES)

Optická emisní spektroskopie (OES) se využívá při zkoumání elementárních a chemických procesů v plazmatu jako jsou: složení plazmatu, vibrační a rotační teplota a rozdělení energií. Každý atom a iont má své charakteristické spektrum, které téměř vždy obsahuje spektrální čáry i viditelné oblasti. Molekulová spektra lze pozorovat jen tehdy, jsou-li molekuly přítomny v nedisociované formě. Pro stanovení parametrů plazmatu je nutno vybrat vhodné dvouatomové molekuly. Nejčastěji se k diagnostice plazmatu využívají spektra několika spektrálních systémů [17]:

- a) 2. pozitivní systém dusíku – $N_2 (C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$
- b) 1. negativní systém dusíku – $N_2^+ (B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma)$
- c) Herzbergův systém CO – CO ($C^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$)
- d) 3064 Å systém radikálu OH – OH ($^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$)
- e) fialový systém radikálu CN – CN ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$)
- f) gamma systém NO – NO ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$)

2.6.2 Diagnostika plazmatu pomocí OES

Tato metoda diagnostiky plazmatu využívá vyzařování atomů, iontů nebo molekul při přechodu z excitovaného stavu (o vysoké energii) do stavu o nižší energii. Výhodou je při diagnostice používat takové přechody, které jsou viditelné nebo UV oblasti spektra a zároveň se u nich nevyskytuje samoabsorbance. Emisní diagnostika se dá provádět dvěma způsoby, a to absolutním měřením nebo relativním měřením počtu částic v daném excitovaném stavu. Pro použití absolutní metody je třeba znát veškeré parametry z rovnice pro intenzitu emitované rotační čáry. Dále vyžaduje přesnou kalibraci aparatury, nutnost správného určení objemu, který spektrum vyzařuje, a dále korekci na vyzařování do celého prostoru, což je velice náročné [15]. Proto se v naprosté většině případů využívá stanovení relativních intenzit spektrálních čar.

Ze spektra lze zjistit vedle složení plazmatu, tedy přítomnost atomů, molekul, iontů a jejich relativní koncentrace také teploty plazmatu, a to elektronovou, vibrační i rotační, respektive populace jednotlivých stavů [15].

2.6.3 Stanovení teploty neutrálního plynu

Pokud jsou jednotlivé atomární stavy excitovány tepelně, v jednotlivých elektronových stavech je rozdělení populací popsáno Boltzmannovským rozdělením. To je předpoklad, z něhož se při výpočtu teploty neutrálního plynu vychází. Tento předpoklad není v nízkotlakém plazmatu splněn, jelikož nízkotlaké plazma není izotermní. V takovém případě bereme jako postačující podmínky tzv. lokální termodynamické rovnováhy). Intenzita emisní spektrální čáry je dána vztahem:

$$I_{nm} = A_{nm} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot \frac{g_n}{Z} \cdot N \cdot e^{-\frac{E_n}{k \cdot T}}, \quad (2.6.3.1)$$

kde A_{nm} je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise, h je Planckova konstanta, ν_{nm} je frekvence spontánního přechodu, g_n je statická váha (stupeň degenerace) horního stavu přechodu, Z je tzv. stavová suma, N představuje celkový počet atomů, E_n je excitační energie hladiny n , k je Boltzmannova konstanta, T je teplota neutrálního plynu.

Ze vztahu (14) je patrné, že intenzita spektrálních čar závisí na teplotě. Vyskytne-li se ve spektru větší počet čar, které pocházejí z různých excitovaných hladin, lze graficky zobrazit závislost

$$\ln \frac{I_{nm}}{A_{nm} \cdot g_n \cdot \nu_{nm}} = f(E) \quad (2.6.3.2)$$

na energii E_n . Z její směrnice, která je rovna $-\frac{1}{k \cdot T}$ pak vypočítáme teplotu neutrálního plynu [18].

2.6.4 Stanovení elektronové teploty

Teplotu elektronů je možno zjistit pomocí naměřeného spektra z poměru dvou intenzit elektronového přechodu, kdy pak platí vztah:

$$\frac{I_j^k}{I_i^k} = \frac{N_j \cdot h \cdot c \cdot \nu \cdot A_j^k}{N_i \cdot h \cdot c \cdot \nu_i \cdot A_i^k}, \quad (2.6.4.1)$$

kde poměr intenzit $\frac{I_j^k}{I_i^k}$ se získá přímo z naměřeného spektra, hodnoty vlnočtů ν_j , ν_i (případně přepočtených na frekvence) jsou i s Einsteinovými koeficienty A_j^k , A_i^k v tabulkách a na NIST [22] (National Institut for Standards and Technologies, co se týká atomů). Indexy i a j označují počáteční elektronové hladiny (vyšší energetický stav) a index k označuje koncovou elektronovou hladinu (nižší energetický stav). Za předpokladu izotermie plazmatu (Boltzmannovské rozdělení populací) je doposud neznámý poměr částic $\frac{N_j}{N_i}$ dán vztahem:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \cdot e^{-\frac{\Delta W_{ji}}{kT}}, \quad (2.6.4.2)$$

kde ΔW_{ji} je rozdíl energie mezi j -tou hladinou a i -tou hladinou a g_j , g_i jsou statistické váhy stavů i a j . To je dáno tím, když populace jednotlivých hladin souvisí s rozdělovací funkcí pro energii elektronů v plazmatu, což je splněno za podmínky termodynamické rovnováhy v plazmatu. Tím se dosáhne Boltzmannovo rozdělení obsazení excitovaných hladin. Termodynamická rovnováha ve skutečnosti nemůže být splněna, protože emitováním záření se způsobuje nerovnovážený stav plazmatu.

2.6.5 Stanovení rotační teploty

Rotační rozdělení stavů molekuly charakterizuje rotační teplota. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci rotačních stavů odpovídá rotační teplota v podstatě teplotě neutrálního plynu. Toto platí za předpokladu, že excitované stavy nevznikají při reakcích s těžkými částicemi. V tomto případě je rozdělení nerovnovážné nebo může být i rovnovážné, ovšem rotační teplota neodpovídá teplotě neutrálního plynu [9]. Nezbytnou podmínkou pro určení rotační teploty níže uvedeným postupem je existence záznamu spektra s vysokým rozlišením, tedy s rozlišenou rotační strukturou, a správná identifikace rotačních čar. V případě spektra s nízkým rozlišením lze využít pro některé dvouatomové molekuly numerických simulací [23], [24].

Počet molekul excitovaných do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu můžeme popsat dle Boltzmannova rozdělení:

$$N(J) \approx e^{-\frac{F_J \cdot h \cdot c}{k \cdot T_R}}, \quad (2.6.5.1)$$

kde J představuje daný rotační stav, $F_{J'}$ je hodnota rotačního termu a v prvním přiblížení $F_{J'} = B \cdot J \cdot (J + 1)$, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, k je Boltzmannova konstanta, T_R je rotační teplota [16].

Rotační teplotu pak lze určit ze směrnice lineární závislosti vztahu:

$$\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{S_{J',J''}} = -\frac{h \cdot c \cdot F_{J'}}{k \cdot T_R} + konst., \quad (2.6.5.2)$$

kde $I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$ je intenzita rotační čáry, $S_{J',J''}$ je síla čáry, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, $F_{J'}$ je hodnota rotačního termu, k je Boltzmannova konstanta, T_R je rotační teplota.

Označíme-li směrnici této závislosti K , bude pro rotační teplotu platit vztah:

$$T_R = -\frac{h \cdot c \cdot B_v'}{K \cdot k}, \quad (2.6.5.3)$$

kde h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, k je Boltzmannova konstanta a B_v' je rotační konstanta příslušné vibrační hladiny.

2.6.6 Stanovení vibrační teploty

Vibrační teplota charakterizuje vibrační rozdělení stavů molekuly. V neizotermickém plazmatu bývá zpravidla vyšší než teplota rotační a menší než teplota elektronová. V některých případech však i vibrační teplota odpovídá teplotě neutrálního plynu. Na hodnotu vibrační teploty má vliv stupeň ionizace plazmatu, teplota elektronů a tlak neutrálního plynu, ale také chemické reakce probíhající v plazmatu [16].

Vibrační teplotu určíme z intenzit vibračních pásů:

$$I_{v',v''} = konst. \cdot v^4 \cdot A(v'v'') \cdot e^{-\frac{E_v}{k \cdot T_v}}, \quad (2.6.6.1)$$

kde $I_{v',v''}$ je intenzita vibračního pásu, v' a v'' jsou vibrační kvantová čísla horního, resp. dolního stavu, $A(v'v'')$ je pravděpodobnost přechodu a v je vlnčet pásu (zpravidla se užívá vlnčet hrany pásu). Pak se tyto hodnoty vynášejí v závislosti na vibračním kvantovém čísle v' horního stavu a posuzuje se, zda je či není vibrační rozdělení boltzmannovské. Pokud je závislost lineární, je vibrační rozdělení boltzmannovské, neboť hodnota E_v je v prvním přiblížení lineární funkcí vibračního kvantového čísla.

Ze závislosti

$$\ln \frac{I_{v',v''}}{v^4 \cdot A(v'v'')} = -\frac{E_v}{k \cdot T} + konst. \quad (2.6.6.2)$$

lze určit vibrační teplotu T_v .

2.6.7 Stanovení vibrační populace

Některé chemické reakce probíhající v plazmatu mají za následek pseudoboltzmannovské rozdělení vibračních populací, což narušuje přesnost stanovení vibrační teploty. Typickým případem jsou například procesy predisociace, vedoucí ke snížení populací na některých vibračních hladinách, nebo naopak rekombinace, které zvyšují populace na hladinách ležících pod úrovní odpovídající energii slučujících se částic. Na místo vibrační teploty proto stanovujeme relativní vibrační populace jednotlivých vibračních hladin:

$$N_{v,rel} = \frac{I_{v'v''}}{v^4 \cdot A(v'v'')}, \quad (2.6.7.1)$$

kde $I_{v'v''}$ je intenzita vibračního pásu, v' a v'' jsou vibrační kvantová čísla horního, resp. dolního stavu, $A(v'v'')$ je pravděpodobnost přechodu a v je vlnovětl pásu (zpravidla se užívá vlnovětl hrany pásu) [16].

2.6.8 Intenzita spektrální čáry v molekulovém spektru

V případě emisních molekulových spekter zpravidla pozorujeme pouze spektra elektronově-vibračně rotační, kdy se mění současně elektronový, vibrační i rotační stav molekuly.

Intenzita jednotlivé spektrální čáry v molekulovém spektru je vyjádřena vztahem:

$$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} = N_{n',v',J'} \cdot h \cdot c \cdot v \cdot A_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}, \quad (2.6.8.1)$$

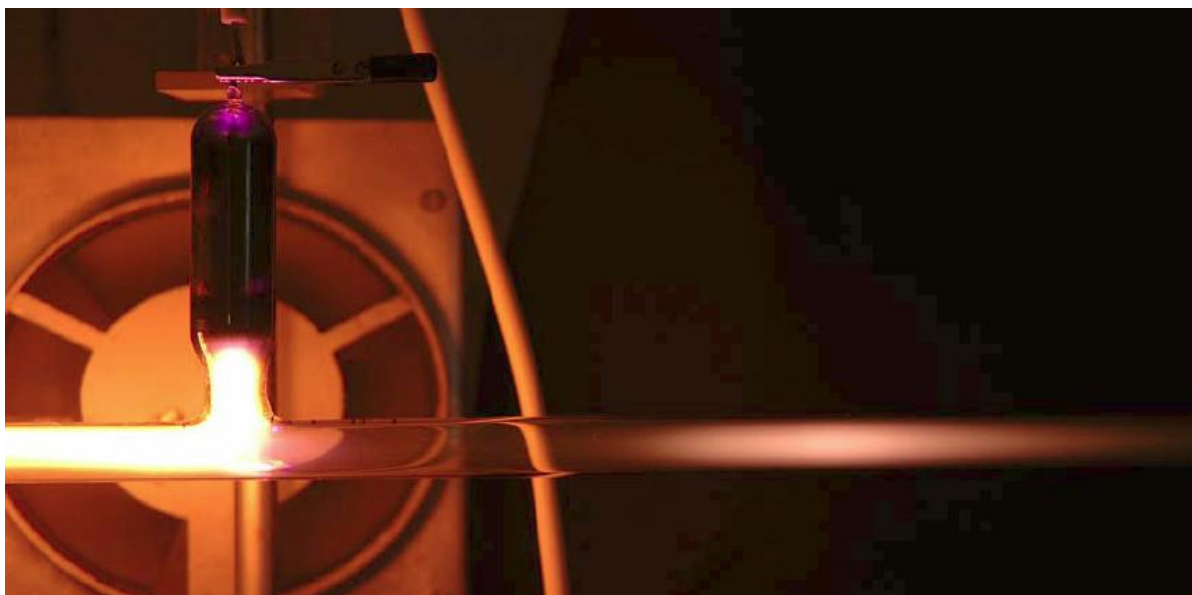
kde $N_{n',v',J'}$ značí populaci na rotační hladině J' vibračního stavu v' elektronového stavu n' , h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, v je vlnovětl dané rotační čáry a $A_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$ je pravděpodobnost daného spontánního přechodu.

Z intenzity spektrálních čar lze určit rozdělení a teplotu. V praxi rozlišujeme dva různé případy – vibrační a rotační.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Veškerá experimentální data byla získána na základě spektroskopických měření záření emitovaného plazmatem. Experimentální zařízení využívalo stejnosměrného doutnavého výboje za sníženého tlaku. Pro měření dohasínajícího plazmatu byl zvolen tzv. proudící režim viz *obr. 3.1*, kdy bylo plazma z aktivního výboje průběžně odčerpáváno a vzdálenost od konce výboje tak odpovídá času

v dohasínání. Výhodou využití proudícího režimu je, že jsme schopni snáze pozorovat pomalejší procesy probíhající během dohasínání s časovým rozlišením v řádech milisekund. To je vhodné zejména pro studium kinetiky těžkých částic, tedy atomů a molekul.



Obr. 3.1: Fotografie dohasínajícího plazmatu v čistém dusíku – vlevo je vidět katoda a aktivní výboj, vpravo je viditelný jev dohasínání. Jasná část v průběhu dohasínání odpovídá tzv. jevu „pink afterglow“.

3.1 Kinetika dohasínajícího dusíkového plazmatu

Plazma začne dohasínat po odstranění vnějšího zdroje a pomalu přechází do stavu termodynamické rovnováhy s okolím. To je moment, kdy o něm hovoříme jako o dohasínajícím plazmatu. Asi nejvýznamnější procesy, které probíhají na počátku dohasínání jsou rekombinace elektronů s ionty. Doba trvání těchto reakcí je závislá na podmínkách v plazmatu. V průběhu elektron-iontových rekombinací, ale i po jejich skončení probíhají reakce mezi těžkými částicemi. Reakce, které probíhají mezi těžkými částicemi jsou srážky elektronů s těžkými částicemi, vzájemné srážky těžkých částic, srážky těžkých částic se stěnami reaktoru.

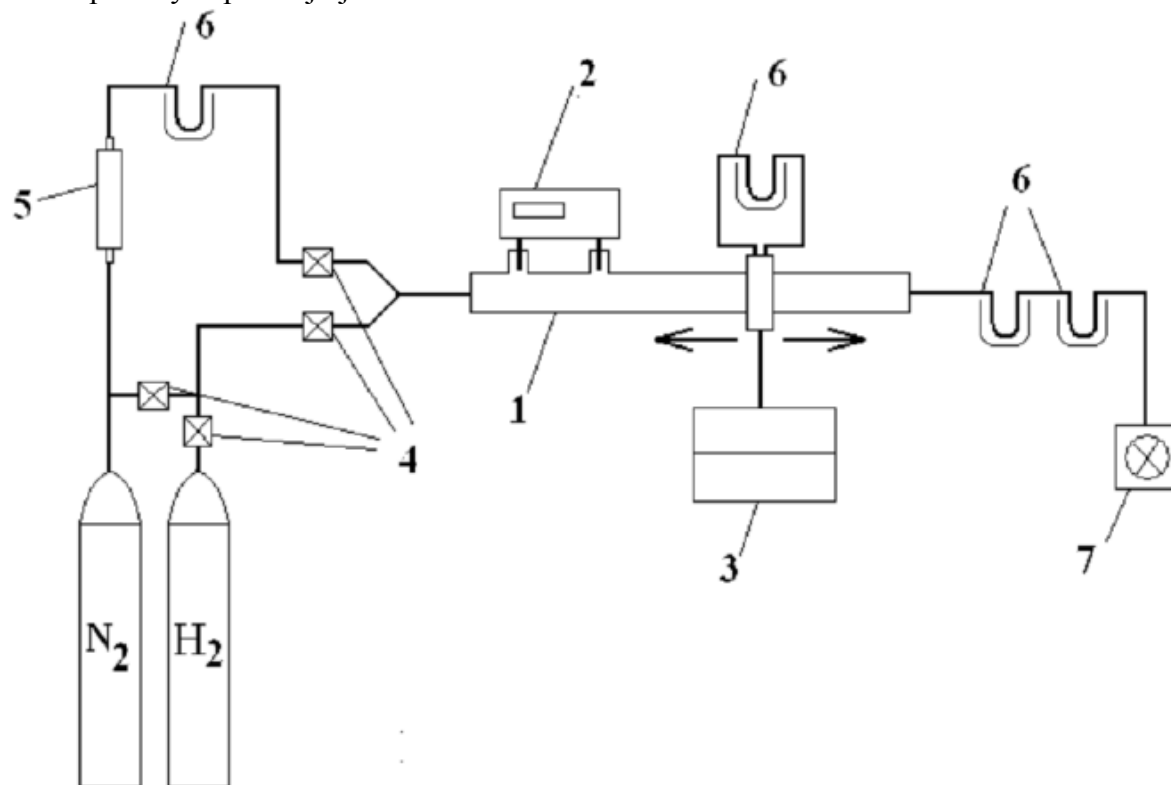
Elektronové srážky nejsou v dohasínajícím plazmatu nijak významné. Jelikož je doba trvání těchto srážek ukončena řádově v několika milisekundách dohasínání nemá smysl se jimi zabývat. Zajímavější jsou srážky probíhající mezi těžkými částicemi navzájem a srážky těžkých částic se stěnami reaktoru. Zásadou těchto srážek dochází k řadě reakcí. Jedná se

především o rekombinace, vibračně-translační procesy, vibračně-vibrační procesy, pooling reakce, step vise ionizace či indukované emise. Tyto procesy jsou ovlivňovány koncentrací částic, tlakem a úrovní jejich excitace ve výboji.

Pro snazší pochopení kinetiky dohasínajícího plazmatu je zapotřebí znalost procesů, které probíhají v čistém dusíku. Molekula dusíku má celou řadu energetických stavů. Jeho elektronové stavy jsou velmi komplikované, jelikož obsahují řadu vibračních rotačních stavů. Dusík tvoří spoustu metastabilních stavů, mezi které patří také stavy elektronově excitované s velmi vysokou hodnotou energie. Po ukončení výboje je koncentrace elektronově excitovaných stavů velmi malá a energie je uchovávána ve vibračních stavech základního elektronového stavu. Kinetika dohasínání začíná vibračně-vibračními procesy, které probíhají v základním stavu a postupně jsou obsazovány vyšší hladiny, které předtím obsazeny nebyly. Tím vznikne molekula dusíku s vysokou hodnotou excitace. Při pooling reakcích, které po vibračně-vibračních procesech probíhají, dojde k vytvoření elektronově excitovaných stavů. Tyto reakce mohou vést až k tvorbě molekulárního iontu, který je podmínkou existence jevu dohasínání.

3.2 Schéma a popis experimentálního zařízení

Schéma experimentálního zařízení použitého při řešení této diplomové práce je zobrazeno na obr. 3.2.1. Jak již bylo uvedeno výše, zařízení pracuje v proudícím režimu. Přehled použitých přístrojů je uveden v tabulce 3.2.1.



Obr. 3.2.1: Schéma aparatury: 1. výbojová trubice ze skla PYREX, 2. zdroj napětí, 3. spektrometr Jobin Yvon TRIAX 550 vybavený CCD detektorem a PC, 4. regulátory hmotnostního průtoku, 5. katalyzátor Oxiclear, 6. kapalný dusík, 7. rotační olejová vývěva

Pyrexová výbojová trubice měla délku 970 mm a vnitřní průměr byl 13 mm. Ve výbojové trubici byly v bočních ramenech instalovány molybdenové duté elektrody. V bočních ramenech byly umístěny proto, aby se zamezilo vlivu materiálu elektrod, který z nich byl odprašován do výboje. Vzájemná vzdálenost elektrod činila 140 mm. Aktivní výboj byl situován na počátku trubice (z hlediska proudění plynu), část trubice pro studium dohasínajícího plazmatu měla délku 600 mm. Výbojová trubice byla kontinuálně čerpána rotační olejovou vývěvou, která byla od zbytku aparatury oddělena vymrazovačkou s kapalným dusíkem, aby se zamezilo zpětné difúzi olejových par do aparatury. Ty by totiž mohly silně ovlivňovat měření [25]. Průtoky obou reakčních plynů byly nastavovány pomocí regulátorů hmotnostního průtoku, které umožňovaly nastavení různých směsí dusíku a vodíku. Čistoty použitých plynů jsou uvedeny v tabulce 3.2.2.1. Vybrané koncentrace (viz *tab.:* 3.2.2.2) byly zvoleny tak, aby pokrývaly široké koncentrační rozmezí a přitom, aby je bylo možné nastavit při zachování stejného celkového průtoku plyné směsi. Rychlost proudění plyné směsi ve výbojové trubici tak byla udržována pro všechny koncentrace konstantní na hodnotě 11,2 m/s.

Protože veškerá kinetika chemických reakcí je silně závislá na teplotě, byla provedena měření pro dvě různé teploty vnější stěny výbojové trubice. První měření bylo provedeno za laboratorní teploty (300 K), při druhé sérii měření byla část výbojové trubice v rozmezí ± 3 cm okolo bodu, kde se měřilo, ochlazována kapalným dusíkem. Teplota plazmatu v místě měření tak dosahovala 150 K, jak bylo dříve změřeno s využitím numerické simulace spekter [27]. Nástavec pro chlazení byl vyroben z tepelně izolovaného mosazného pouzdra. Do tohoto pouzdra byl veden odporový drát a jeho žhavením se rychleji odpařoval dolévaný zkapalněný dusík. Tento postup zaručil efektivní ochlazování okolí bodu nastaveného jezdcem, kde byla právě snímána emisní spektra. Pro ustavení teplotní rovnováhy bylo spektrum snímáno vždy po uplynutí 30 s od nastavení polohy. Tento čas byl stanoven experimentálně během dřívějších měření [26].

Při dohasínání byla pomocí spektrometru změřena emisní spektra v rozsahu 320-780 nm v závislosti na čase dohasínání při dané koncentraci směsi N_2-H_2 . Záření dohasínajícího plazmatu bylo do spektrometru přiváděno multimodovým optickým kabelem (o průměru 1,57 mm) vyrobeným z křemenného skla. Vstup vlákna byl fixován v jezdcí posuvném podél výbojové trubice. Poloha jezdce oproti konci výbojové trubice byla přímo úměrná času v dohasínání. Přepočet mezi polohou a časem je dán aplikací stavové rovnice ideálního plynu a rovnice kontinuity se zohledněním teplotního gradientu během dohasínání. Proto je rozdíl mezi experimentálními časy dohasínání, uvedenými ve výsledcích, pro obě teploty, kdy měření probíhala při stejných vzdálenostech.

Tab. 3.2.1: Použité přístroje

Zařízení	Výrobce	Typ
zdroj	Výroba Doc. F. Krčmou ve spolupráci s UFP AV ČR Praha	
spektrometr	Jobin Yvon	TRIAX 550
detektor	Hamamatsu	CCD detektor chlazený LN2 1024x128 pixel
vývěva	Lavat	Rotační olejová vývěva RV05
tlakoměr	Leybold	CRT 90
katalyzátor	Labclear	DGP-125-R2 Oxiclear
Regulátory hmotnostního průtoku	Bronkhorst	200C-FA-22-V rozsahy 7,5 ml/min a 2000ml/min

3.2.1 Čištění pyrexové trubice

Před vlastním měřením proběhla demontáž měřicí pyrexové trubice a její vyčištění. Trubicí bylo nutno na obou koncích uzavřít a zevnitř oplachovat koncentrovaným NaOH. Tímto postupem se po zhruba 10 hodinách podařilo odleptat zbytky napařeného materiálu elektrod z předchozích měření. Následně byla trubice 3 krát propláchnuta vodou z vodovodu, po té rovněž třikrát propláchnuta destilovanou vodou a nakonec dvakrát propláchnuta ethanolem. To mělo zajistit odstranění veškerých zbytků použitého hydroxidu. Po vysušení na vzduchu byla trubice zpětně nainstalována do aparatury a byl z ní odčerpán vzduch. Protože po čištění byl povrch trubice kontaminován nasorbovaným kyslíkem, byl zapálen výboj v čistém dusíku a celá trubice byla po dobu cca 1 hodiny vyhřívána horkovzdušnou pistolí. Jako potvrzení čistoty systému bylo využito existence a intenzity jevu „pink afterglow“ (viz obr. 5), který je extrémně citlivý na stopové příměsi kyslíku i uhlíku [26].

3.2.2 Příprava směsi plynů

Pro vstup plynů při měření byly užity dvě větve pro vstup plynů, jedna pro dusík a druhá pro vodík. Složení plynů je uvedeno v Tab. 3.2.2.1: *Specifikace použitých plynů*. Dusík z tlakové láhve byl přečišťován přes kolonu Oxiclear, tím byl odstraněn zbylý kyslík, který byl přítomen v láhvi už při výrobě, kdy byla použita rektifikace zkapalněného vzduchu.

Vodík z tlakové lahve byl nejprve čištěn stejně jako dusík a regulován a pak míšen s dusíkem o požadovaném průtoku viz Tab. 3.2.2.2: *Nastavení průtoků použitých plynů*. Tato směs byla přiváděna do výbojové trubice.

Tab. 3.2.2.1: Specifikace použitých plynů

	Dusík 5.0		Vodík 5.0	
N ₂	min. 99,999%	O ₂	max. 1 vpm	
O ₂	max. 2,0 vpm	N ₂	max. 5 vpm	
H ₂ O	max. 3,0 vpm	H ₂ O	max. 5 vpm	
C _n H _n	max. 0,1 vpm	CO/CO ₂	max. 0,1 vpm	
Ar	max. 5,0 vpm			
CO ₂	max. 0,2 vpm			

Tab. 3.2.2.2: Nastavení průtoků použitých plynů

N ₂	32,5%	31,4%	30%	27,5%	25%	17,5%	10%	2,5%
H ₂	0%	2,1%	5,0%	10,0%	15,0%	30,0%	45,0%	60,0%

3.2.3 Optický spektrometr

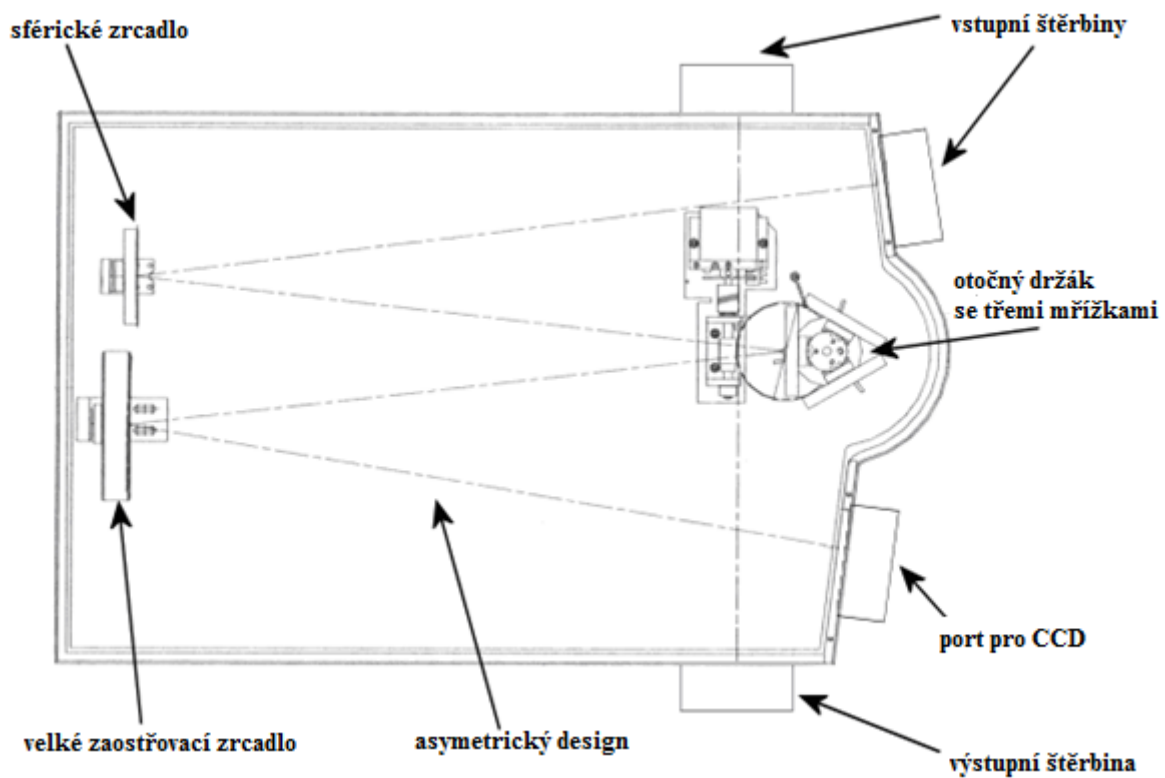
Pro diagnostiku plazmatu je třeba, aby měl spektrometr rozlišovací schopnost řádově setin nm, jelikož rotační čáry elektronově-vibračně-rotačního spektra jsou od sebe takto nepatrně vzdáleny. Pro experimentální měření byl použit spektrometr Jobin Yvon TRIAX 550, jehož schéma je ukázáno na obr. 3.2.3.1. Základní charakteristiky použitého spektrometru jsou uvedeny v tab. 3.2.3.1, detaily pak lze nalézt pro modernější verzi s obdobnými vlastnostmi na stránkách výrobce [20].

Do spektrometru je světlo přiváděno křemenným optickým kabelem, který je zpevněn kovovou spirálou. Zobrazení výstupu optického kabelu na vstupní štěrbinu spektrometru je zprostředkováno pomocí adaptéru. Za adaptérem jsou ještě umístěny optické filtry, aby nedošlo k zobrazování spekter vyšších řádů. Vyšší rozlišovací schopnost přístroje lze nastavit vstupní štěrbinou. Pomocí vertikální masky umístěné před štěrbinou se dá regulovat intenzita světla vstupujícího do přístroje.

K rozkladu světla se vždy používá jedna ze tří mřížek umístěných na kruhovém držáku ve spektrometru. Držákem lze pomocí ovládacího softwaru otáčet a vyměňovat tak jednotlivé mřížky. Jelikož má každá mřížka jiný počet vrypů na mm, je možné snímat různé části spektra s různým rozlišením. Detektor umožňuje snímat celý úsek spektra současně, softwarově se pak z jednotlivých částí sestavuje výsledné spektrum v měřeném rozsahu vlnových délek. Záznam spekter probíhal podle nastavení uvedeného v tab. 3.2.3.2.

Tab. 3.2.3.1: Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550

Ohnisková vzdálenost	0,55 m
světelnost	f/6,4
vstupní štěrbinu	0 mm – 2 mm
velikost mřížky	76 mm x 76 mm
hustota čar mřížky	300 čar/mm, 1200 čar/mm, 3600 čar/mm
rovina snímku	30 x 12 mm (šířka x výška)
spektrální disperze (při 540 nm, 1200 čar/mm)	1,55 nm/mm
maximální spektrální rozlišení (1200 čar/mm)	0,025 nm
teplota CCD detektoru	140K



Obr. 3.2.3.1: Schéma optického spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550 [20]

Tab. 3.2.3.2: Podmínky záznamu spekter

Šířka štěrbinu	0,01 mm
Spektrální rozsah	316 nm – 780 nm
Integrační doba	10s
Počet akumulací	1
Hustota čar mřížky	300 čar/mm

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

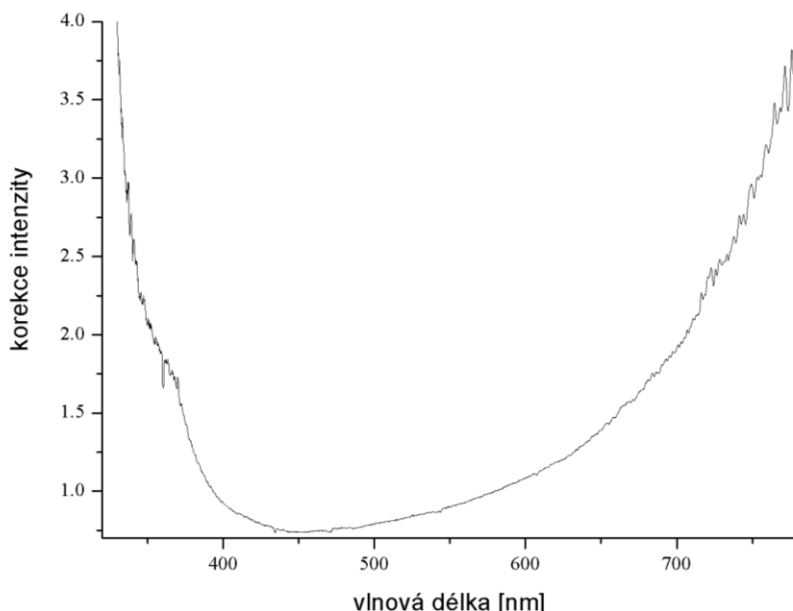
Spektra byla snímána v různých vzdálenostech od konce aktivního výboje. Jelikož byla měření uskutečněna v proudícím režimu, tak odečtená vzdálenost na měřidle umístěném pod výbojovou trubicí v místě vstupu optického kabelu od konce aktivního výboje byla přepočítána na časovou závislost, jak již bylo uvedeno v experimentální části.

V následujících grafech jsou všechny závislosti uvedeny kvůli přehlednosti bez nejistoty měření. Do nejistoty měření byly zahrnuty vlivy související s vlastním měřením, jako je stabilita výboje, nastavení tlaku, nastavení proudu a možná přítomnost dalších látek, které se mohly dostat do prostoru výbojové trubice. Celková nejistota měření byla reálně odhadnuta na 10-15%.

V naměřených spektrech byly pomocí optické emisní spektroskopie identifikovány tři spektrální systémy dusíku: první pozitivní systém $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$, druhý pozitivní systém $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$ a první negativní systém $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$. Výboj v čistém dusíku vykazoval během svého dohasínání charakteristický jev emitovaného záření s výrazným maximem v podobě tzv. pink afterglow. Ten však již po prvních testovacích měřeních vymizel, domníváme se, že vlivem změny povrchových vlastností výbojové trubice. Proto při vlastních měřeních již pozorován nebyl a měření se soustředila na stanovení závislosti intenzit jednotlivých spektrálních systémů na koncentraci vodíku ve směsi a na teplotě stěny trubice v místě měření spekter.

Bylo získáno velké množství dat. V tabulce 4.1 jsou uvedeny spektrální pásy, které jsme zvolili jako reprezentanty jednotlivých spektrálních systémů. V případě prvního pozitivního systému byly zvoleny pásy dva, protože přechody z vibrační hladiny 11 reflektují vliv rekombinace atomárního dusíku, a lze tedy očekávat, že budou vykazovat poněkud odlišné závislosti.

Všechny intenzity (kromě ukázek spekter) byly korigovány na spektrální citlivost spektrometru s veškerou optikou. Graf závislosti spektrální citlivosti je uveden na obr. 4.1.



Obr. 4.1: Korekční faktor spektrální citlivosti použitého spektrometru včetně optického kabelu

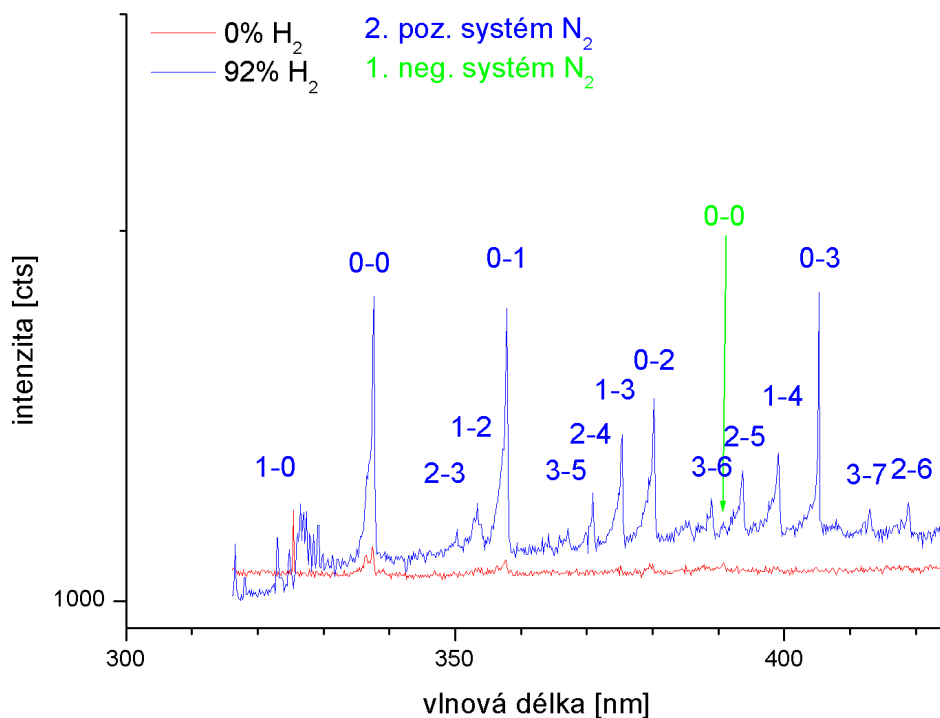
Tab. 4.1: Vybrané spektrální přechody

Spektrální systém	Vybraný přechod
První pozitivní	11-7, 2-0
Druhý pozitivní	0-0
První negativní	0-0

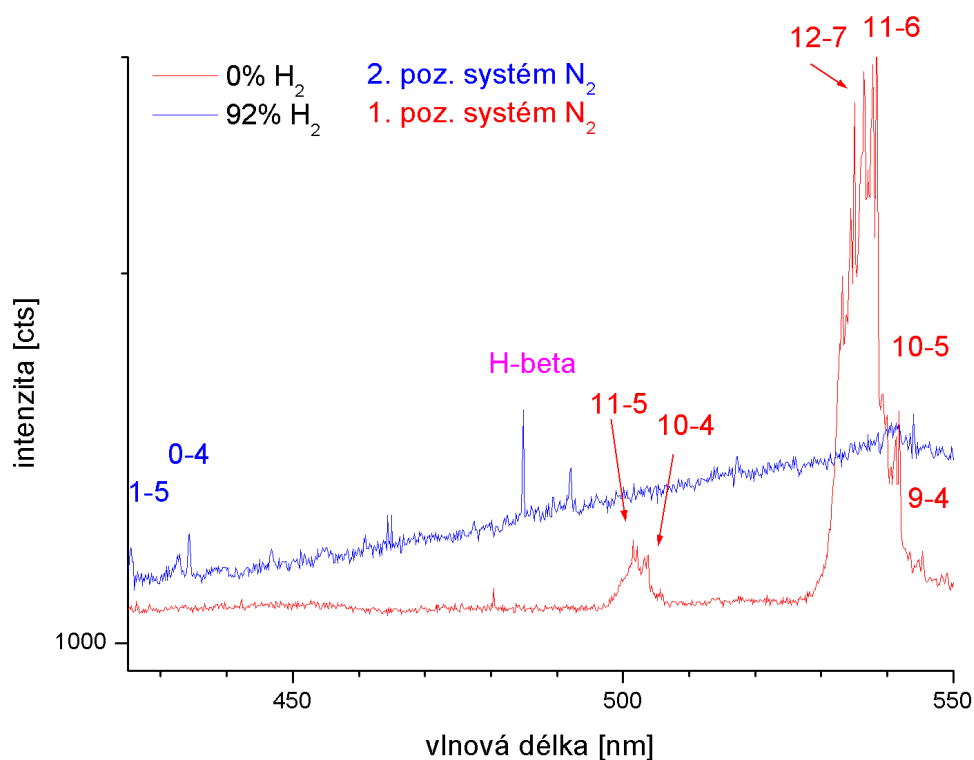
4.1 Dohasínání při teplotě stěny 300K

Identifikace spekter

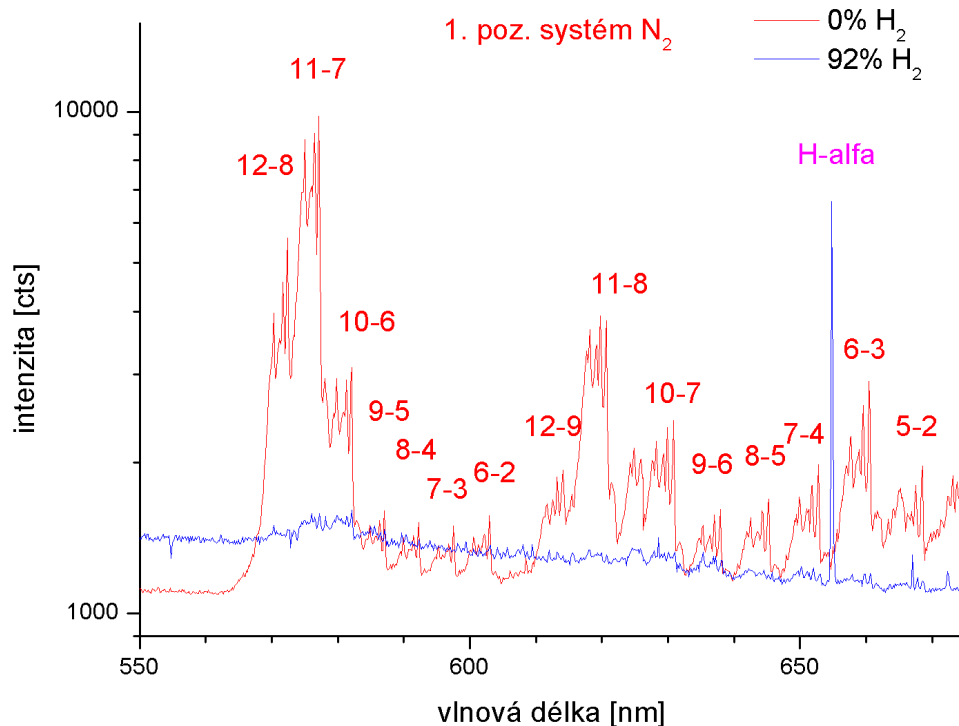
Identifikace spektra byla provedena pro čas dohasínání 4,7 ms. V grafech na obrázcích 4.1.1 až 4.1.4 jsou ukázána spektra pro čistý dusík a pro směs obsahující 92% vodíku s identifikovanými vibračně-rotacími pásy dusíkových systémů i s atomárními čarami vodíku. Již na první pohled jsou zřetelné zásadní rozdíly. Je nutné poznamenat, že spektra byla pořízena za velmi rozdílných integračních časů od 1 s až po 300 s. Pro účely dalšího zpracování byly všechny intenzity normalizovány na stejnou integrační dobu.



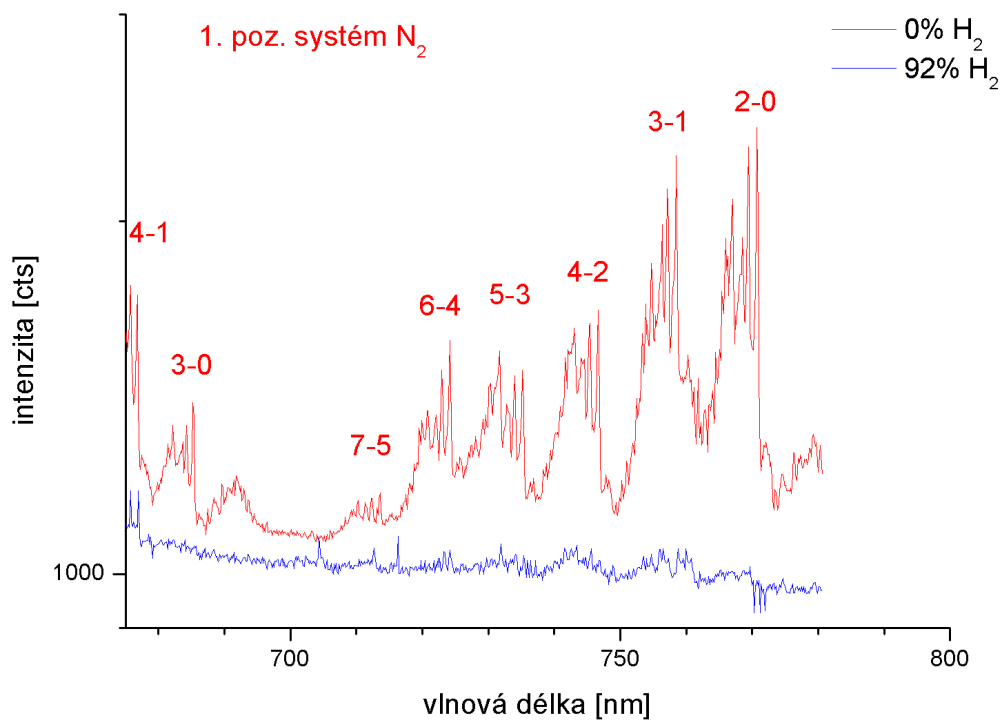
Obr. 4.1.1: Identifikované spektrum v rozsahu 316–425 nm v čase dohasínání 4,7 ms. Spektrum čistého dusíku bylo pořízeno s integrační dobou 3 s, spektrum ve směsi obsahující 92% vodíku s integrační dobou 180 s.



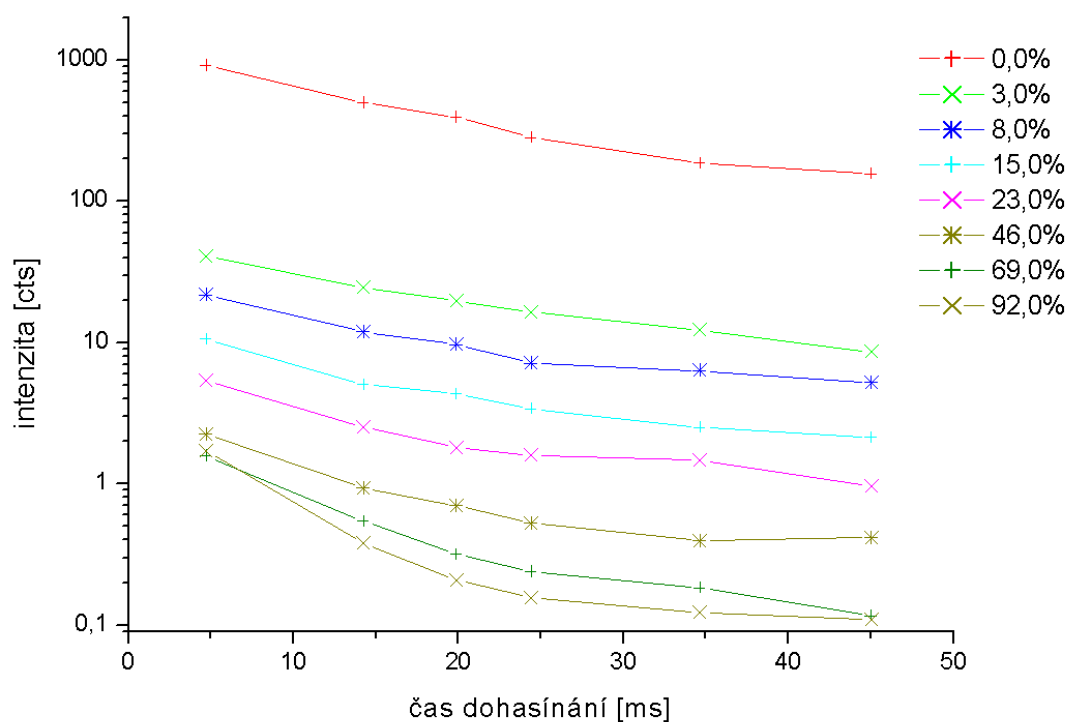
Obr. 4.1.2: Identifikované spektrum v rozsahu 425–550 nm v čase dohasínání 4,7 ms. Spektrum čistého dusíku bylo pořízeno s integrační dobou 3 s, spektrum ve směsi obsahující 92% vodíku s integrační dobou 180 s.



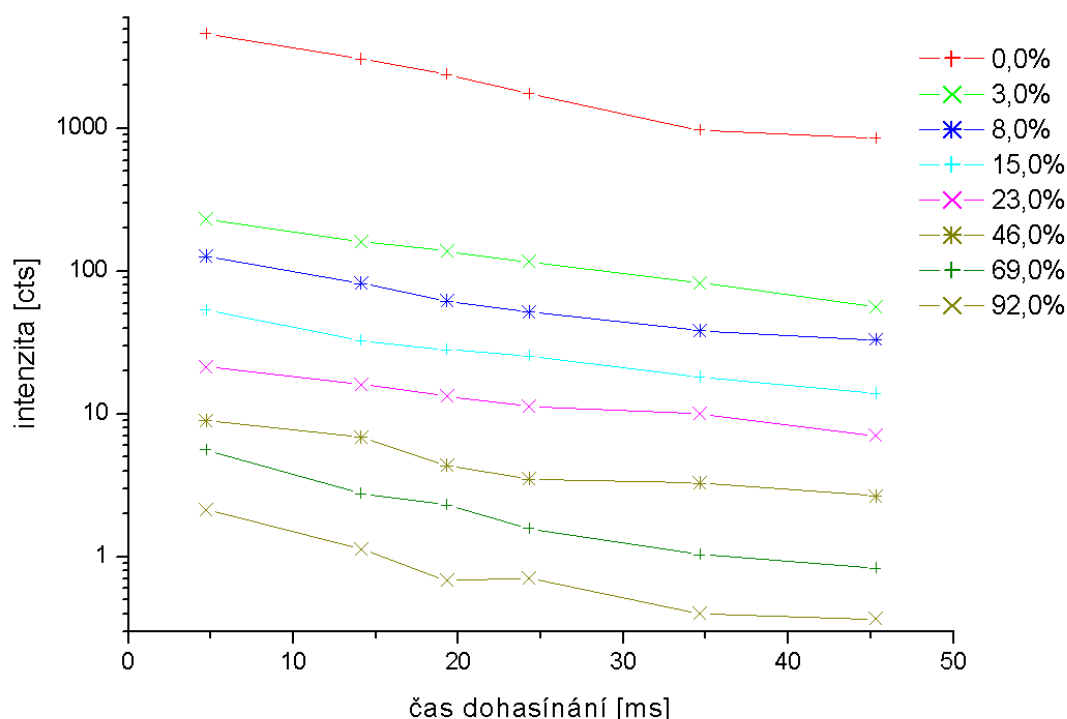
Obr. 4.1.3: Identifikované spektrum v rozsahu 550–675 nm v čase dohasínání 4,7 ms. Spektrum čistého dusíku bylo pořízeno s integrační dobou 3 s, spektrum ve směsi obsahující 92% vodíku s integrační dobou 180 s.



Obr. 4.1.4: Identifikované spektrum v rozsahu 675–780 nm v čase dohasínání 4,7 ms. Spektrum čistého dusíku bylo pořízeno s integrační dobou 3 s, spektrum ve směsi obsahující 92% vodíku s integrační dobou 180 s.



Obr. 4.1.5: Průběh intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku v závislosti na koncentraci vodíku

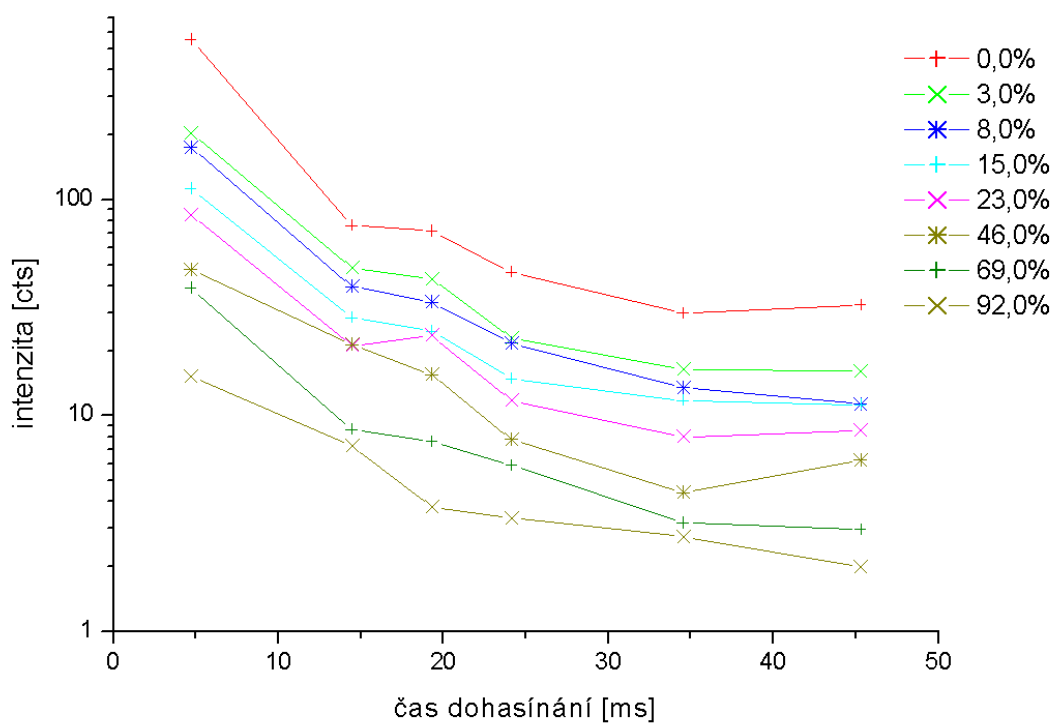


Obr. 4.1.6: Průběh intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku v závislosti na koncentraci vodíku

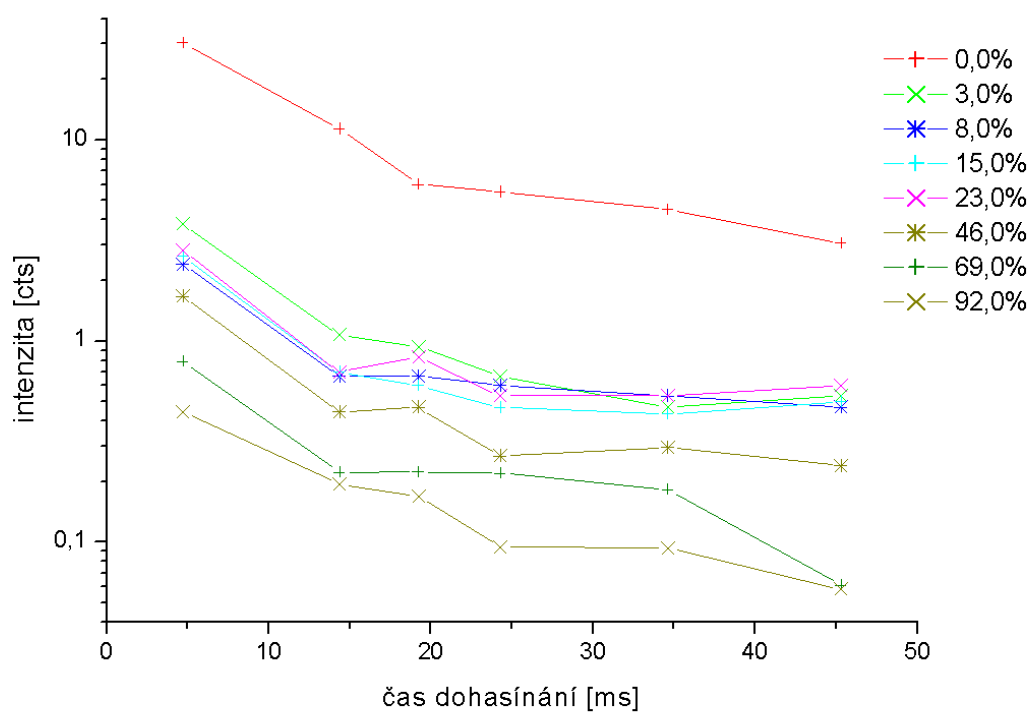
Intenzity obou vybraných pásů prvního pozitivního systému dusíku vykazují jak v časovém průběhu, tak i v závislosti na koncentraci vodíku obdobný charakter. Závislost na koncentraci vodíku je celkem zřejmá a do značné míry očekávaná – intenzity klesají s rostoucím podílem vodíku (tedy s klesajícím podílem dusíku) ve směsi. Detailnější rozbor této závislosti je pro vybrané časy v dohasínání uveden na obrázcích 4.1.10-4.1.12.

S časem intenzita klesá exponenciálně v podstatě se stejnou hodnotou exponentu. Při detailnějším pohledu je ale vidět, že v případě pásu 2-0 je pokles intenzity za vyšších koncentrací vodíku výraznější. Tento rozdíl zřejmě bude odrážet skutečnost, že hladina 11 je primárně populována rekombinací atomárního dusíku za přítomnosti třetí částice, kterou může být jak dusík, tak i vodík, zatímco k populaci hladiny 2 přispívají primárně interakce mezi excitovanými dusíkovými molekulami navzájem. Pravděpodobnost rekombinace je tak méně závislá na množství vodíku, ačkoli množství atomárního dusíku na koncentraci vodíku samozřejmě závisí, než v případě vzájemných srážek dusíkových metastabilů. Ty totiž mohou být poměrně efektivně deexcitovány při srážkách s vodíkem, přičemž nedochází k emisi záření (v anglické literatuře se tento proces nazývá quenching).

Tuto teorii potvrzuje i závislost získaná pro intenzitu pásu 0-0 druhého pozitivního systému (viz obr. 4.1.7). Horní stav tohoto spektrálního přechodu je rovněž populován pomocí pooling (sčítání excitačních energií) dusíkových metastabilů při vzájemných srážkách. Zde je ale k excitaci potřebná vyšší energie než v předchozím případě (viz energiové schéma molekuly na obr. 2.5.7.1). Nezářivá deexcitace dusíkových metastabilů při srážkách s vodíkem ale roste s excitační energií; zřejmě proto jsou poklesy intenzit v průběhu dohasínání výraznější u pásu 0-0 druhého pozitivního systému než v předchozím případě.



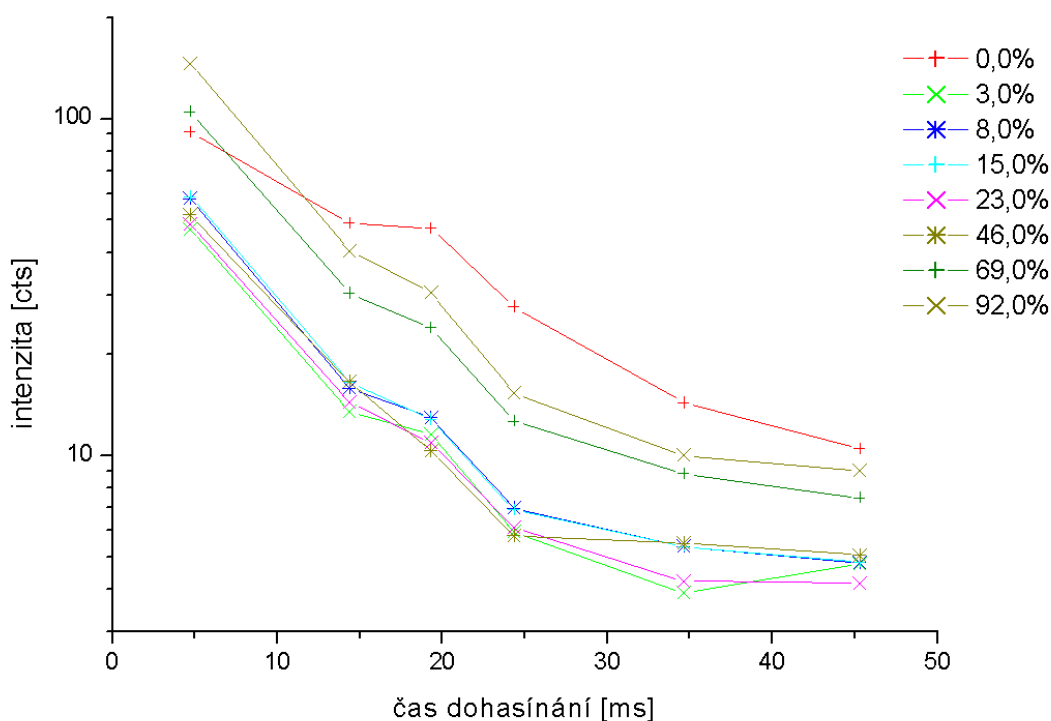
Obr. 4.1.7: Průběh intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku v závislosti na koncentraci vodíku



Obr. 4.1.8: Průběh intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku v závislosti na koncentraci vodíku

Průběhy intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku, tedy spektrální přechod v molekulárním iontu, vykazuje obdobnou závislost jako pás 2-0 prvního pozitivního systému dusíku (viz *obr. 4.1.5*). Horní stav toho přechodu je totiž po vytvoření molekulárního iontu primárně obsazován při srážkách molekulárního iontu s metastabilními molekulami základního stavu (vibrační excitace do hladin alespoň 12), takže pro excitaci není nutná přítomnost vysoce excitovaných metastabilů. Ty jsou ale nezbytné pro samotný vznik molekulárního iontu (viz step-vise ionizace popsaná v teoretické části). Celková malá intenzita spektra molekulárního iontu reflektuje skutečnost, že koncentrace vysokých metastabilů nebude příliš vysoká, zřejmě vlivem jejich zhášení při srážkách s vodíkovými molekulami.

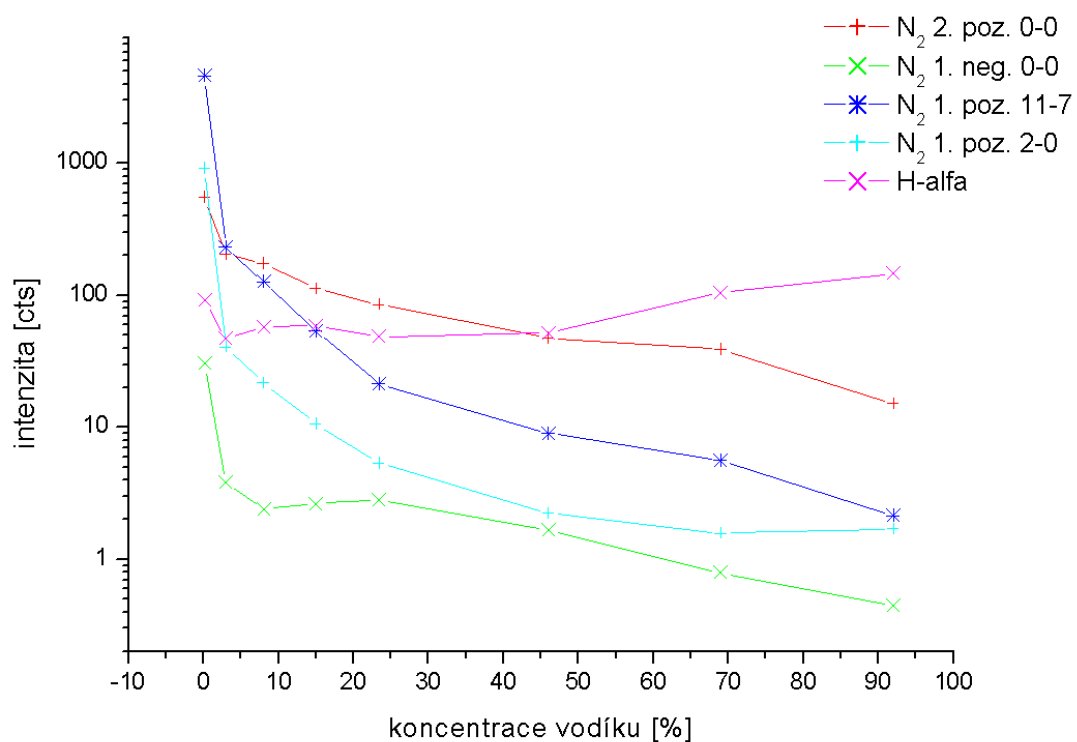
Obrázek 4.1.9 ukazuje průběh intenzity vodíkové čáry H^{α} . Je vidět, že její intenzita s rostoucí koncentrací vodíku ve směsi mírně narůstá, což jsme ale mohli očekávat. Přítomnost čáry ve spektru čistého dusíku je zřejmě důsledkem špatně vyhodnocených spekter v čistém dusíku, kdy na stejné vlnové délce září i první pozitivní systém dusíku, a nepodařilo se správně od sebe oddělit tato překrývající se spektra. Průběh intenzity v čase v podstatě odpovídá očekávání.



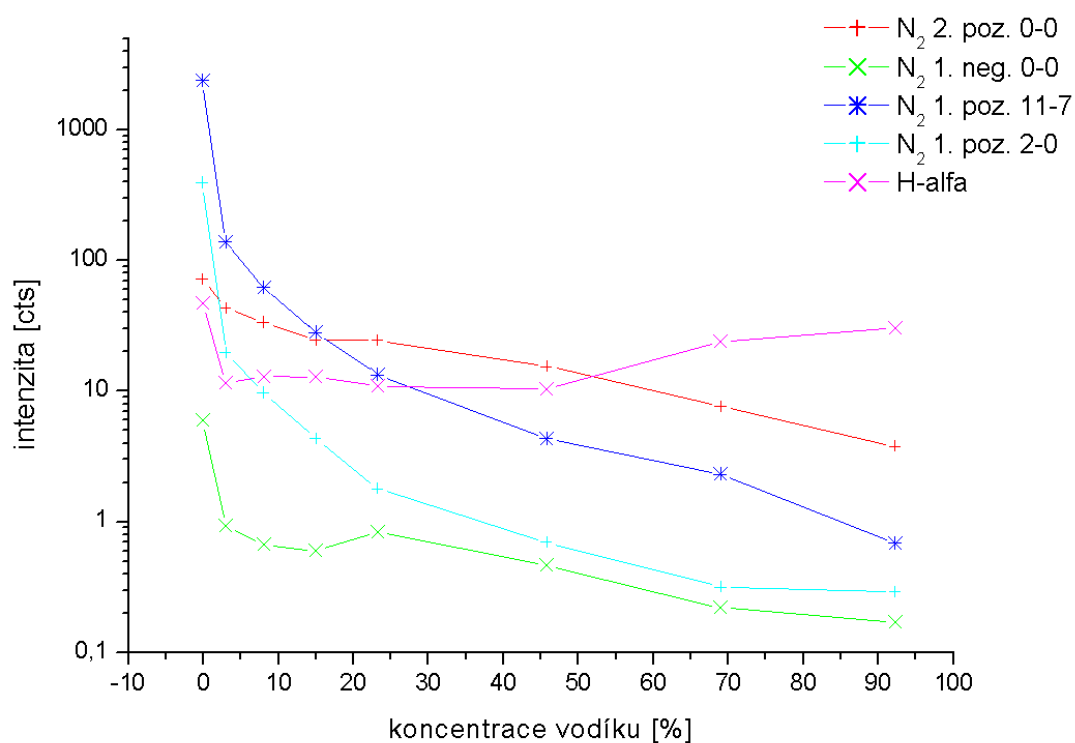
Obr. 4.1.9: Průběh intenzity pásu atomárního vodíku H^{α} v závislosti na koncentraci vodíku

Průběhy intenzit všech čtyř vybraných pásů i čáry atomárního vodíku vykazují v závislosti na koncentraci vodíku v podstatě stejnou závislost bez ohledu na čas v dohasínání, jak celkem jasně demonstrují grafy na obrázcích 4.1.10-4.1.12. Ve všech případech intenzita velmi rychle klesá po přidání několika procent vodíku do dusíku, další pokles již není tak výrazný. Od koncentrace zhruba 20% vodíku je pokles intenzit přibližně exponenciální funkcí koncentrace vodíku. Intenzita vodíkové čáry je, s výjimkou prvního

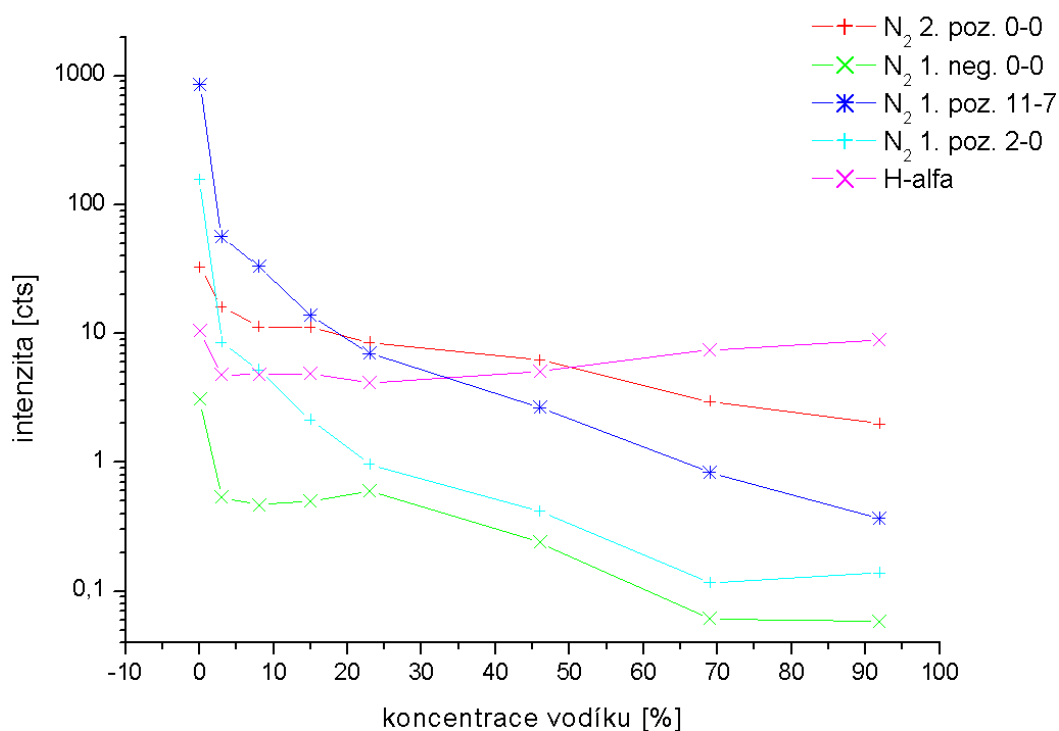
bodů, který je chybný – viz výše, v podstatě konstantní až do koncentrace vodíku okolo 50%, potom s dalším nárůstem koncentrace vodíku intenzita jeho čáry mírně roste.



Obr. 4.1.10: Průběh intenzity vybraných pásů v závislosti na koncentraci vodíku v čase dohasínání 4,7 ms.



Obr. 4.1.11: Průběh intenzity vybraných pásů v závislosti na koncentraci vodíku v čase dohasínání 19,3 ms.



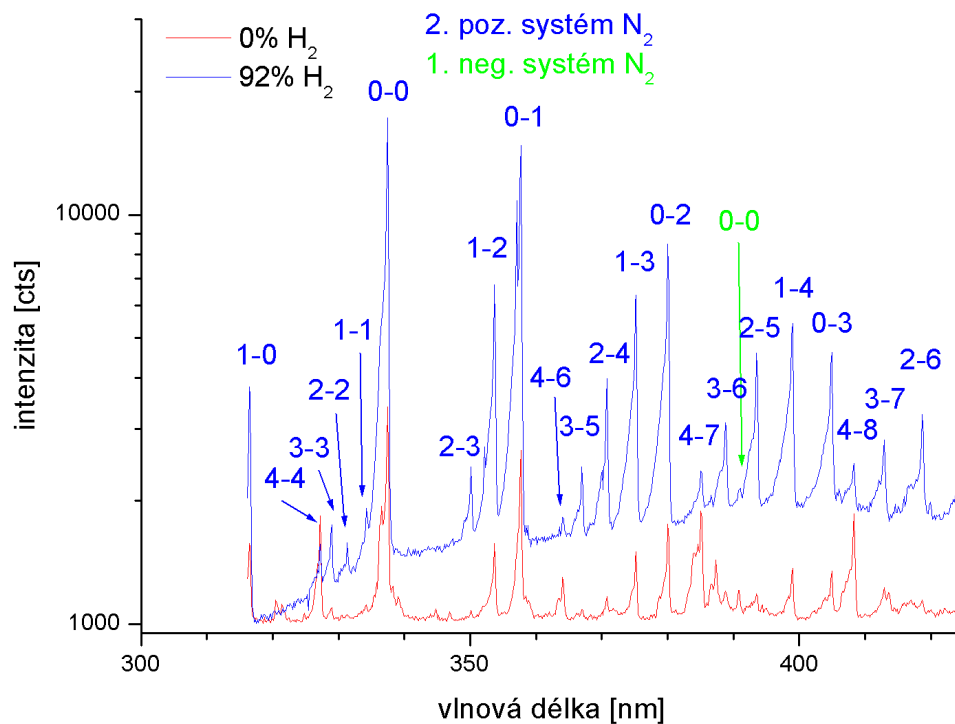
Obr. 4.1.12: Průběh intenzity vybraných pásů v závislosti na koncentraci vodíku v čase dohasínání 45,3 ms.

4.2 Dohasínání při teplotě stěny 77 K

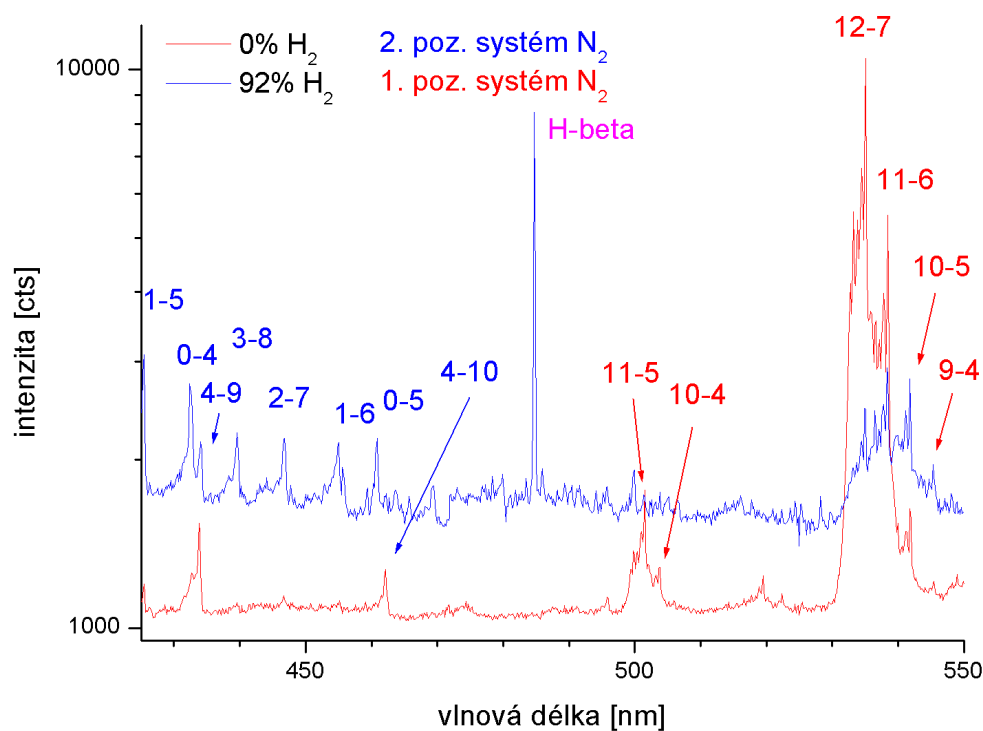
Po experimentech za laboratorní teploty stěny byly experimenty za jinak stejných podmínek zopakovány při snížené teplotě stěny výbojové trubice. Rozmezí na časové ose je mírně posunuté, neboť přepočet vzdálenosti na čas v dohasínání zohledňuje i teplotní gradient. Nejistota měření je v případě experimentů za snížené teploty vyšší, reálně cca 15 – 20%, protože ne vždy se podařilo zajistit optimální chlazení stěny trubice. Proto lze také v grafech ukazujících výsledky měření vidět výraznější skoky v intenzitách.

Na obrázcích 4.2.1-4.2.4 je ukázka identifikovaného spektra za snížené teploty. V tomto případě byla opět použita spektra v čistém dusíku a v dusíku s 92% vodíku, na rozdíl od předchozího (viz *obr. 4.1.1 až 4.1.4*), ale bylo porovnání provedeno v čase 23,9 ms. Důvodem pro tento rozdíl je skutečnost, že těsně před ukončením měření došla zásoba kapalného dusíku užívaného ke chlazení a protože měření bylo realizováno o víkendu, nebylo možné kapalný dusík nikde sehnat. Dodatečné doměření chybějících bodů by bylo s největší pravděpodobností stejně nerelevantní s ohledem na stabilitu a přesnost nastavení všech experimentálních podmínek. Ve spektrech se kromě pásů pozorovatelných bez chlazení navíc objevují další pásy druhého pozitivního systému dusíku, a to zejména pocházející z vibrační hladiny 4, nejintenzivnější pásy jsou pak detekovatelné i ve spektru druhého řádu. Nepopsané pásy okolo 690 a 780 nm pak s největší pravděpodobností patří k Herrmannovu spektrálnímu systému dusíku.

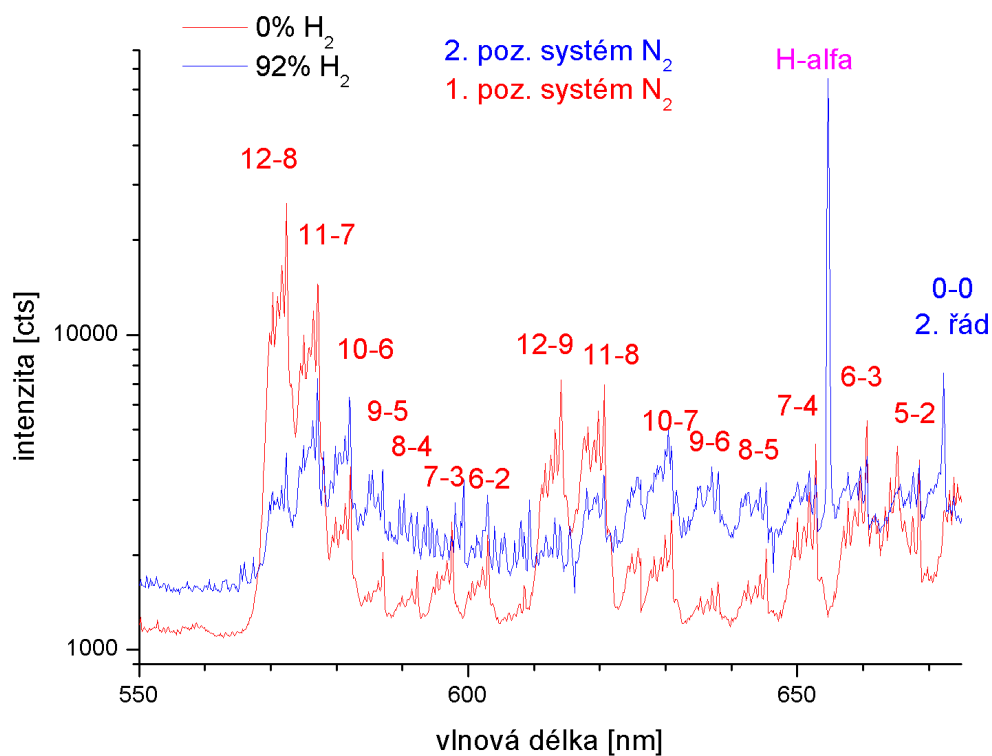
Identifikovaná spektra ukazují celkově nárůst intenzity u pásů prvního pozitivního systému dusíku pocházejících z hladin 10-12. Tento rozdíl je způsoben negativní teplotní závislostí jejího rychlostního koeficientu [29].



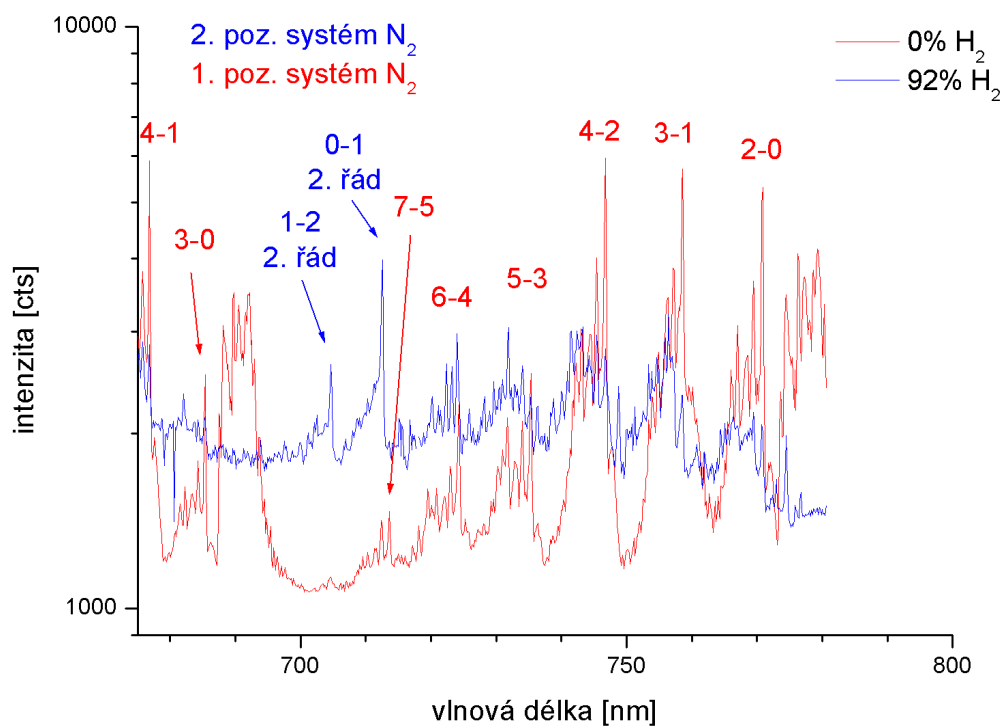
Obr. 4.2.1: Identifikované spektrum v rozsahu 316 – 425 nm v čase dohasínání 23,9 ms. Spektrum čistého dusíku bylo pořízeno s integrační dobou 3 s, spektrum ve směsi obsahující 92% vodíku s integrační dobou 60 s.



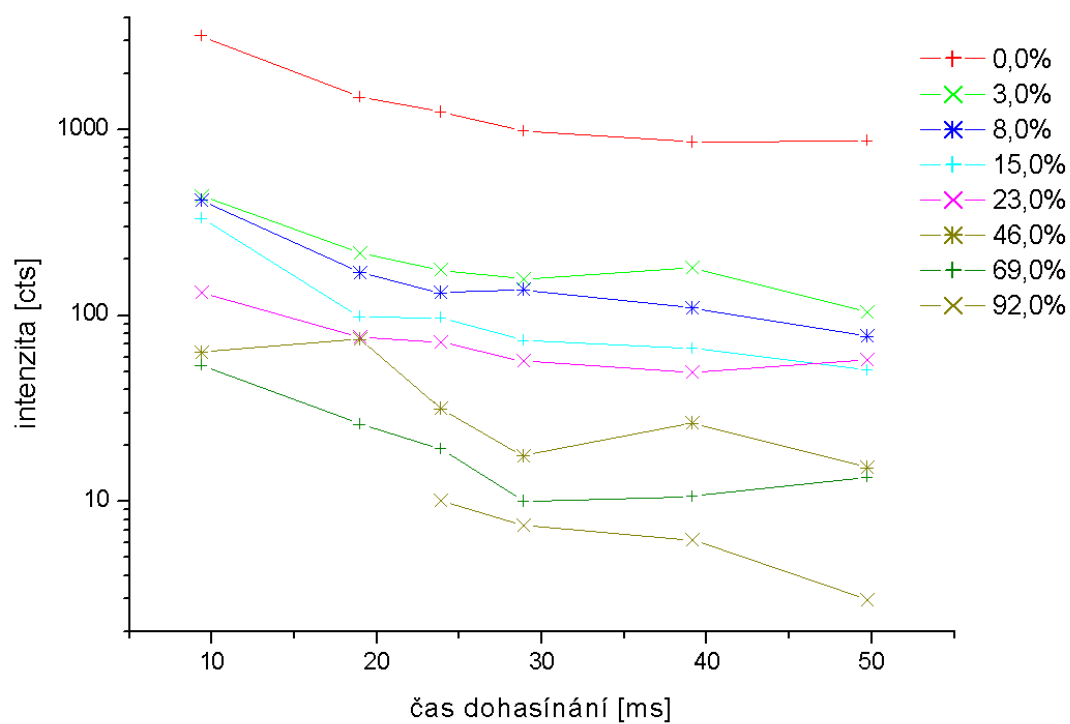
Obr. 4.2.2: Identifikované spektrum v rozsahu 425 – 550 nm v čase dohasínání 23,9 ms. Spektrum čistého dusíku bylo pořízeno s integrační dobou 3 s, spektrum ve směsi obsahující 92% vodíku s integrační dobou 60 s.



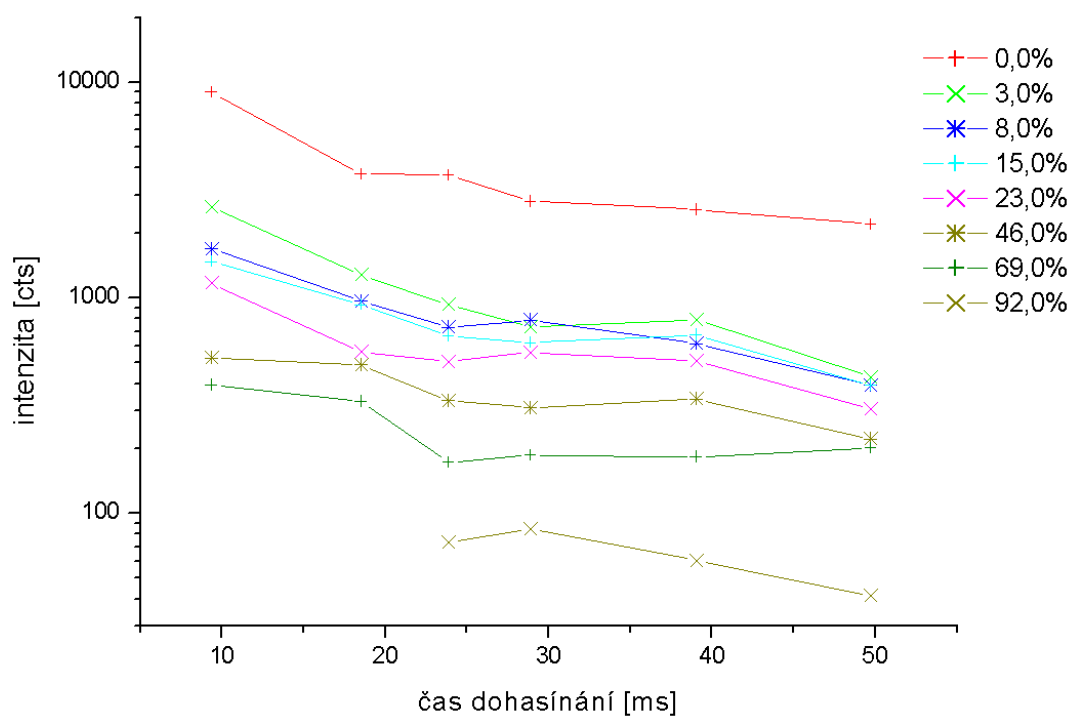
Obr. 4.2.3: Identifikované spektrum v rozsahu 550 – 675 nm v čase dohasínání 23,9 ms. Spektrum čistého dusíku bylo pořízeno s integrační dobou 3 s, spektrum ve směsi obsahující 92% vodíku s integrační dobou 60 s.



Obr. 4.2.4: Identifikované spektrum v rozsahu 675 – 780 nm v čase dohasínání 23,9 ms. Spektrum čistého dusíku bylo pořízeno s integrační dobou 3 s, spektrum ve směsi obsahující 92% vodíku s integrační dobou 60 s.



Obr. 4.2.5: Průběh intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku v závislosti na koncentraci vodíku

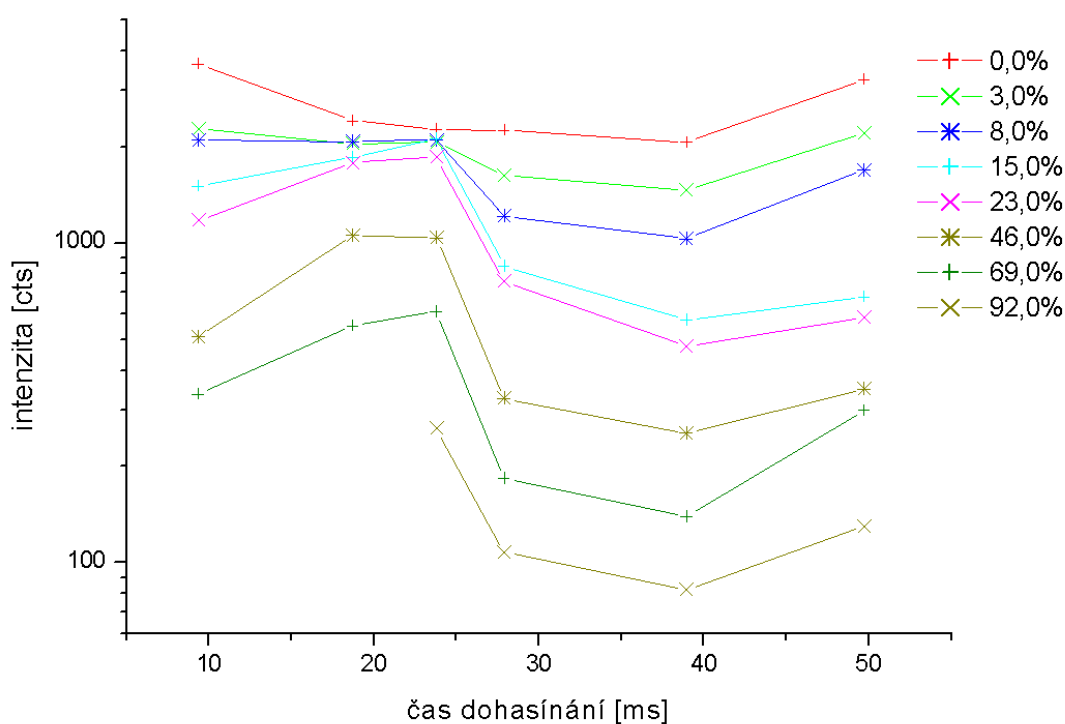


Obr. 4.2.6: Průběh intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku v závislosti na koncentraci vodíku

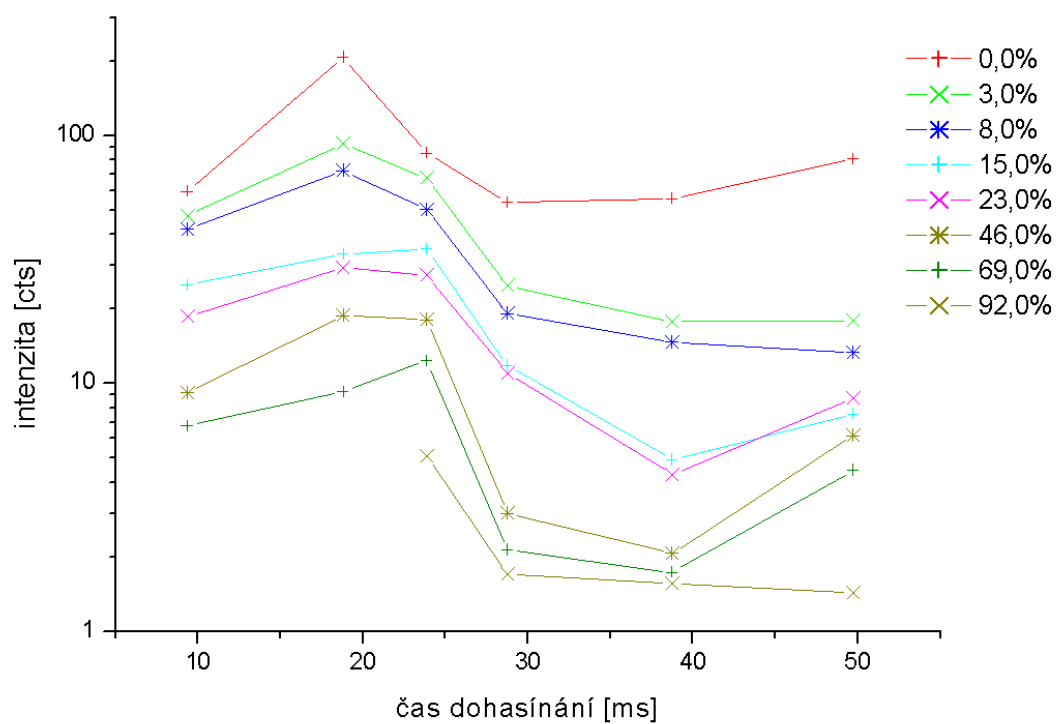
Časové průběhy intenzit obou vybraných pásů prvního pozitivního systému (obrázky 4.2.5 a 4.2.6) vykazují až na nepatrné odchylky obdobné závislosti jako v případě bez chlazení stěny trubice. Nápadný je však rozdíl v hodnotách intenzit, které jsou několikanásobně vyšší. V případě rekombinace (reflektuje ji pás 11-7) jde o výše zmíněný důsledek teplotní závislosti rychlostní konstanty reakce, v případě druhého pásu je to důsledek selektivity reakcí přenosu excitační energie.

Charakter časových průběhů intenzit pásů 0-0 jak druhého pozitivního, tak i prvního negativního systému dusíku (obr. 4.2.7 a 4.2.8) je obdobný a naprosto se odlišuje od průběhu naměřeného bez chlazení trubice i od průběhu intenzit prvního pozitivního systému. Vysvětlení těchto experimentálních dat se dosud nepodařilo ani navrhnout, natož pak korektně prověřit, a bude tedy předmětem dalšího výzkumu.

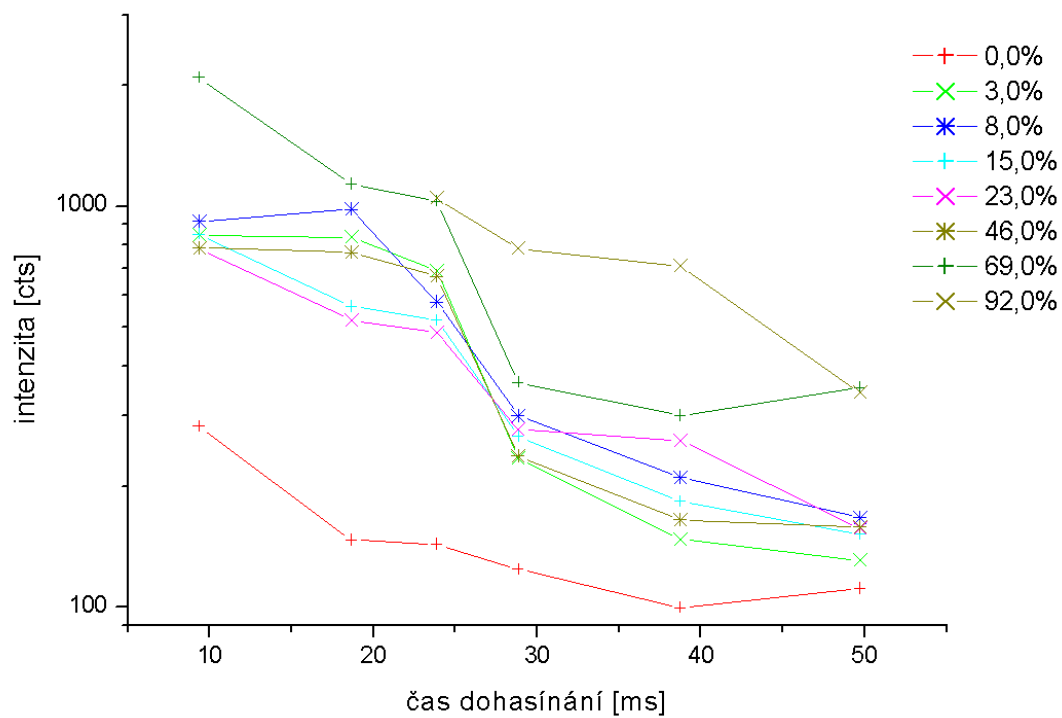
V případě intenzit atomárního vodíku (obr. 4.2.9) došlo k nárůstu intenzity přibližně o jeden řád. Toto dokazuje, že k excitaci vodíkových atomů musí docházet přímo v dohasínání, zřejmě na základě nějakého dosud nepoznaného přenosu energie z metastabilů. Protože je nárůst s poklesem teploty velmi výrazný, lze předpokládat, že reakce bude mít rezonanční charakter. Detailní výzkum mechanismu bude vyžadovat poměrně komplikovaný rozbor se zohledněním minimálně vibračních energií různých metastabilních stavů, což ale přesahuje moje možnosti diplomanta.



Obr. 4.2.7: Průběh intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku v závislosti na koncentraci vodíku

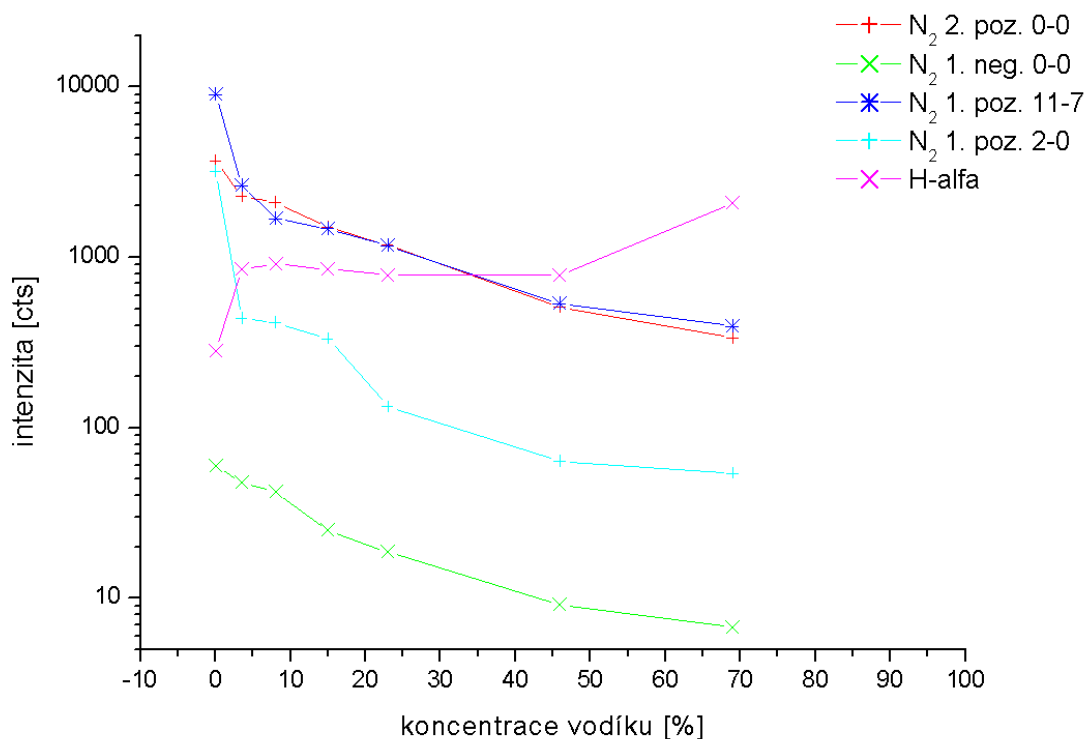


Obr. 4.2.8: Průběh intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku v závislosti na koncentraci vodíku

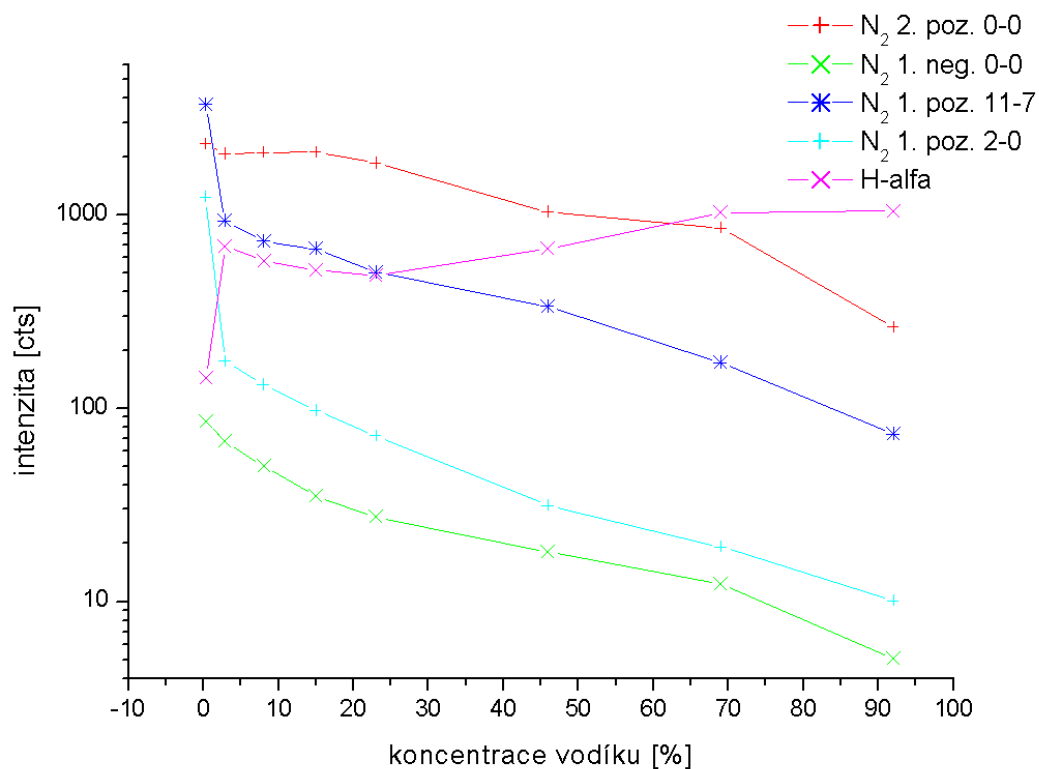


Obr. 4.2.9: Průběh intenzity pásu atomárního vodíku H^{α} v závislosti na koncentraci vodíku

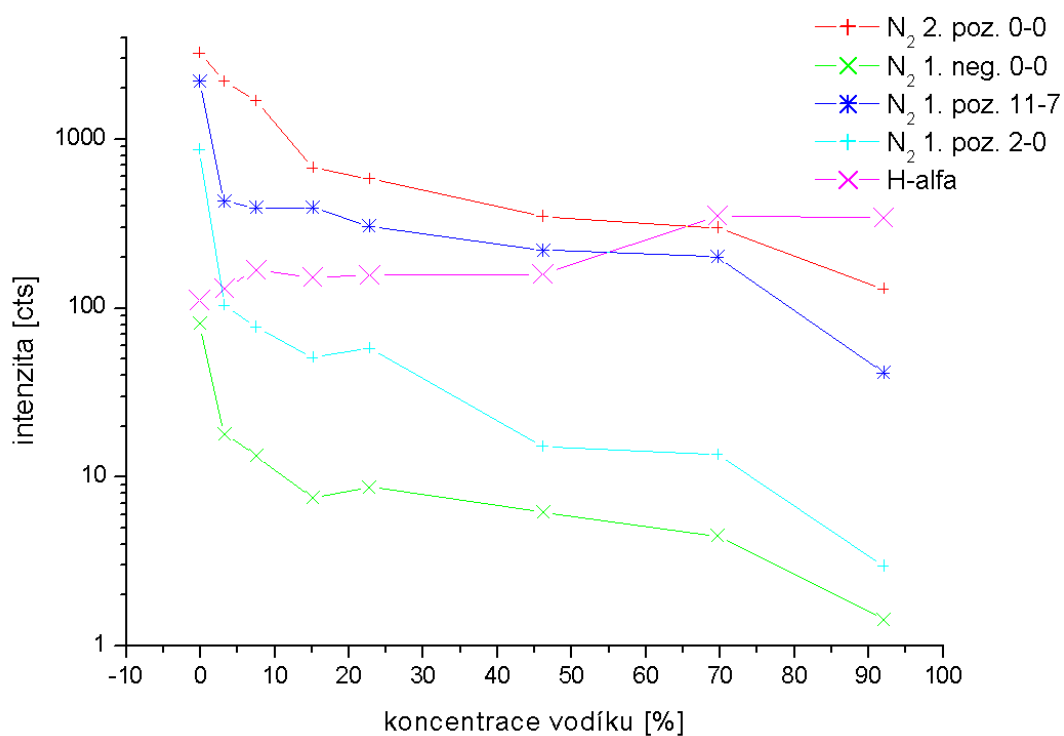
Průběhy intenzit v závislosti na koncentraci vodíku ve vybraných časech dohasínání jsou ukázány na obrázcích 4.2.10-4.2.12. Získané průběhy jsou obdobné jako za laboratorní teploty stěny trubice. Výraznějším rozdílem je pouze menší závislost intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku na koncentraci vodíku ve směsi a nárůst intenzity čáry atomárního vodíku v celém rozsahu koncentrací.



Obr. 4.2.10: Průběh intenzity vybraných pásů v závislosti na koncentraci vodíku v čase dohasínání 9,4 ms. Koncentrace 92% nebyla změřena z důvodů uvedených v textu práce.



Obr. 4.2.11: Průběh intenzity vybraných pásů v závislosti na koncentraci vodíku v čase dohasínání 23,9 ms.



Obr. 4.2.12: Průběh intenzity vybraných pásů v závislosti na koncentraci vodíku v čase dohasínání 49,7 ms.

5. ZÁVĚR

Diplomová práce prezentuje výsledky získané spektroskopickým pozorováním dohasínajícího plazmatu v závislosti na poměru dusíku a vodíku ve směsi. Cílem závěrečné práce bylo prostudovat kinetiku dohasínajícího dusíkového výboje s příměsí vodíku za různých podmínek výboje. Pomocí optické emisní spektroskopie v proudícím režimu, kdy bylo plazma odčerpáváno kontinuálně a vzdálenosti, ve kterých měření probíhala, odpovídala časům dohasínání, bylo provedeno referenční měření čistého dusíkového plazmatu a měření dusíkového plazmatu s příměsí vodíku v různých poměrech.

Veškerá experimentální měření byla provedena v rozsahu vlnových délek 320 až 780 nm. V získaných spektrech byly identifikovány tři spektrální systémy dusíku: první pozitivní systém $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$, druhý pozitivní systém $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$ a první negativní systém $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$.

Experimenty byly provedeny jak za laboratorní teploty stěny trubice, tak při snížené teplotě stěny výbojové trubice.

Byla identifikována spektra pro čistý dusík a pro směs obsahující 92% vodíku s identifikovanými vibračně-rotacími pásy dusíkových systémů i s atomárními čarami vodíku. Již na první pohled byly zřetelné zásadní rozdíly, které mohly být ovlivněny pořízením spekter za velmi rozdílných integračních časů od 1 s až po 300 s. Pro další zpracování byly intenzity normalizovány na stejnou integrační dobu. V případě identifikovaného spektra za snížené teploty se ve spektrech navíc objevují další pásy druhého pozitivního systému dusíku. Identifikovaná spektra ukazují celkově nárůst intenzity u pásů prvního pozitivního systému dusíku pocházejících z hladin 10-12. Tento rozdíl je způsoben negativní teplotní závislostí jejího rychlostního koeficientu.

Průběhy intenzit všech čtyř vybraných pásů i čáry atomárního vodíku, za laboratorní teploty stěny trubice, vykazovaly v závislosti na koncentraci vodíku v podstatě stejnou závislost bez ohledu na čas v dohasínání. Ve všech případech intenzita velmi rychle klesala po přidání několika procent vodíku do dusíku, další pokles již nebyl tak výrazný. V případě chlazení stěny trubice byla výraznějším rozdílem pouze menší závislost intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku na koncentraci vodíku ve směsi a nárůst intenzity čáry atomárního vodíku v celém rozsahu koncentrací.

Časové průběhy intenzit obou vybraných pásů prvního pozitivního systému vykazují obdobné závislosti jako v případě bez chlazení stěny trubice. Rozdíl nastává v hodnotách intenzit, které jsou několikanásobně vyšší, což mohlo nastat důsledkem teplotní závislosti rychlostní konstanty reakce. V případě druhého pásu to byl důsledek selektivity reakcí přenosu excitační energie.

V případě pásu 2-0 byl pokles intenzity za vyšších koncentrací, při laboratorní teplotě, vodíku výraznější. Tento rozdíl zřejmě odráží skutečnost, že hladina 11 je primárně populována rekombinací atomárního dusíku za přítomnosti třetí částice, kterou může být jak dusík, tak i vodík, zatímco k populaci hladiny 2 přispívají primárně interakce mezi excitovanými dusíkovými molekulami navzájem. V případě chlazení byl charakter časových průběhů intenzit pásů 0-0 jak druhého pozitivního, tak i prvního negativního systému dusíku obdobný a naprosto se odlišoval od průběhu naměřeného bez chlazení trubice i od průběhu intenzit prvního pozitivního systému. Vysvětlení těchto experimentálních dat se dosud nepodařilo ani navrhnout, natož pak korektně prověřit, a bude tedy předmětem dalšího výzkumu.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Stach, V., *Plazma - čtvrté skupenství hmoty*, 1. vyd., SPN, n. p., Praha 1989. 96s. ISBN 14-186-89
- [2] Chen, F. F., *Úvod do fyziky plazmatu*, 3. vyd., Academia, Praha 1984. 332 s. ISBN 509-21-857
- [3] Guerra V., Sá P. A., Loureiro J.: *Kinetic modeling of nitrogen discharges and post-discharges*. The European Physical Journal Applied Physics, 2004, **28**, 125-152.
- [4] Foissac C., Dupret C., Supiot, P.: *Electrical and spectroscopic characterizations of a low pressure argon discharge created by a broad-band helical coupling device*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, **42**
- [5] Kutasi K., Pintassilgo C. D., Coelho P. J., Loureiro J.: *Modelling of a post-discharge reactor used for plasma sterilization*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, **39**, 3978-3988
- [6] Lofthus A., Krupenie P. H.: *The spectrum of molecular nitrogen*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1977, **6**, 113-307
- [7] Píchal, J.: *Interferometrická diagnostika plazmatu*, ČVUT Praha, 2005. Habilit. práce
- [8] Martišovitéš, V.: *Základy fyziky plazmy*, Univerzita komenského, Bratislava 2006, ISBN 80-223-1983-X
- [9] Soural, I., Krčma. F.: *Evolution of molecular ion rotational temperature in nitrogen afterglow with respect to discharge current*, Escampie XX, Novi Sad 2010
- [10] JOBIN YVON: Triax series 180/190/320/550 – User manual, 1999
- [11] Zelechow A., Rapp D., Sharp T. E.: *Vibrational–Vibrational–Translational Energy Transfer between Two Diatomic Molecules*. Journal of Chemical Physics, 1968, **49**, 286- 299
- [12] Paniccia F., Gorse C., Cacciatore M., Capitelli M.: *Nonequilibrium ionization of nitrogen: The role of step-wise ionization from metastable states in the presence of superelastic electronic collisions*. Journal of Applied Physics, 1987, **61**, 3123-3126
- [13] Krčma, F., *Molekulová spektroskopie*, výukový materiál pro přednášky z moderních spektroskopických metod, FCH VUT, Brno 2010
- [14] cs.wikipedia.org: *Stimulovaná emise*, [cit. 5. 3. 2010], dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Stimulovana_emise
- [15] Pelikán, P., Kapřík L., Zmeškal O., Krčma F., *Fyzikální chemie – struktura hmoty*, skripta Vysokého učení technického v Brně, 1. vydání, Vutium 2000

- [16] Krčma, F., *Optická emisní spektroskopie plazmatu*, návody pro Praktikum z plazmochemie, FCH VUT v Brně, leden 2007
- [17] Krčma, F., *Diagnostika plazmatu pro PACVD*, Sborník Letní školy vakuové techniky, 131, Bystrianská dolina 1999
- [18] Krčma, F., Slaviček, P.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*, [cit. 14. 12. 2009] dostupné z: <http://www.fch.vutbr.cz/home/krcma/vyuka/plazma/optickadiagnostika.pdf>
- [19] Bocková, I.: *Vliv atomů kovů na dohasínající dusíkové plazma*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, FCH, 2010. 60 s
- [20] Jobin Yvon: Triax series 180/190/320/550 – User manual, 1999
Webové stránky výrobce dostupné z : <http://www.horiba.com/scientific/products/optical-spectroscopy/spectrometers-monochromators/ihr/ihr550-imaging-spectrometer-200/>
- [21] Žáková, M.: *Optická emisní spektroskopie dohasínajícího plazmatu ve směsi dusík-argon*. Brno: VUT, FCH, 2009. 54 s
- [22] NIST (*National Institut for Standards and Technologies*)
dostupné z: <http://www.nist.gov/index.html>
- [23] J. Luque and D.R. Crosley, *LIFBASE: Database and spectral simulation (version 1.5)*, SRI International Report MP 99-009 (1999)
- [24] C.O. Laux, *Radiation and Nonequilibrium Collisional-Radiative Models*, von Karman Institute Lecture Series 2002-07, *Physico-Chemical Modeling of High Enthalpy and Plasma Flows*, , Belgium, 2002
- [25] Hubeňák J., Krčma F.: *Determination of Hydrocarbon Concentration in the N₂ DC Flowing Afterglow*, Journal of Physics D, Applied Physics, **33**, 3121-3128 (2000)
- [26] Krčma F., Mazánková V., Soural I.: *Short Live Afterglow in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Methane and Oxygen*, Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade **82**, 133-147 (2007)
- [27] Krčma F., Mazánková V., Soural I. Šimek M.: *Light Emission and Temperatures During the DC Afterglow in Nitrogen-Oxygen Mixtures*, Proceedings of ICPIG XXVIII, 207, 1722-1725, Praha 2007
- [28] Klopovsky K. S., Mukhovatova A. V., Popov A. M., Popov N. A., Popovicheva O. B., Rakhimova T. V.: *J. Phys. D* **27**, 1399 (1994)

7. SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

τ	střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy
ω	frekvence typických oscilací plazmatu
ε_0	permitivita vakua
n_i	koncentrace ionizovaných atomů
n_n	neutrální atom
U_i	ionizační energie plynu
v	vzájemná rychlost
k	Boltzmannova konstanta
e	elementární náboj
A_{nm}	Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise
h	Planckova konstanta
ν_{nm}	frekvence spontánního přechodu
g_n	stupeň degenerace horního stavu přechodu
Z	stavová suma
N	celkový počet atomů
E_n	excitační energie hladiny n
T	teplota neutrálního plynu
J	rotační stav
$F_{J'}$	hodnota rotačního termu
c	rychlost světla ve vakuu
T_R	rotační teplota
$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$	intenzita rotační čáry
$S_{J',J''}$	síla čáry
B_v	rotační konstanta příslušné vibrační hladiny
$I_{v',v''}$	intenzita vibračního pásu
v', v''	vibrační kvantové číslo horního, resp. dolního stavu
$A(v'v'')$	pravděpodobnost přechodu
v	vlnčet pásu
T_v	vibrační teplota